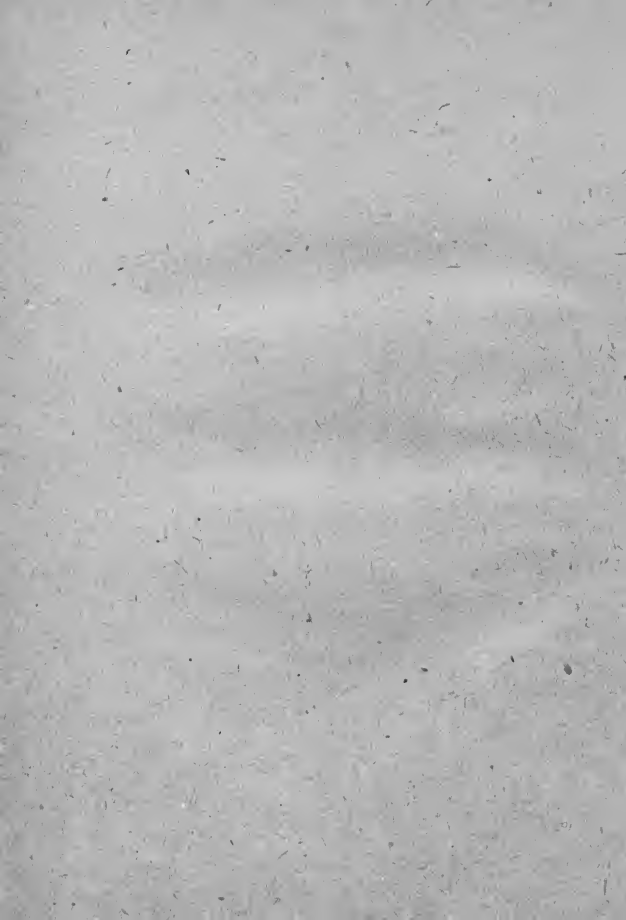


P 5.292
1854 (2)

C. Lutz

1854



P. 5. 292 (1854) ²

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE DE PARIS

CONCOURS POUR L'AGRÉGATION

DES APPLICATIONS

DE LA

MINÉRALOGIE A LA PHARMACIE

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE DE PARIS

le décembre 1854

PAR

C. LUTZ

Lauréat de l'Ecole de pharmacie de Paris, licencié ès-sciences
physiques, pharmacien en chef de l'Hôpital
des Enfants malades.

PARIS

IMPRIMERIE LACOUR ET COMP.

Rue Soufflot, 16

1854





DES APPLICATIONS

DE LA

MINÉRALOGIE A LA PHARMACIE



L'histoire naturelle, considérée sous un point de vue général, embrasse l'histoire de la nature entière, c'est-à-dire, la description de tous les corps, leurs caractères différentiels ou semblables, leur action réciproque, enfin les phénomènes qu'ils présentent et les lois qui régissent ces phénomènes. Mais l'accumulation des connaissances que l'homme a acquises sur ces objets divers, et principalement l'inégalité de leurs progrès, ont nécessité la division de l'histoire naturelle en plusieurs branches distinctes. Il importait surtout de distinguer l'étude des êtres organisés, étude qui restera presque réduite à des travaux de description et de classification, tant que leurs lois générales ne seront pas complètement connues, c'est-à-dire, la botanique et la zoologie.

L'histoire naturelle, ainsi réduite à l'étude des phénomènes indépendants de la vie, a éprouvé une nouvelle simplification par la séparation des phénomènes célestes qui forment une classe à part,

constituant l'astronomie : l'étude des phénomènes inorganiques et terrestres a reçu le nom de minéralogie générale. Mais les minéraux peuvent être envisagés de différentes manières, et leur étude, dirigée sous certains points de vue spéciaux, constitue des branches distinctes dans la minéralogie générale.

Suivant qu'on les étudie isolément pour en déterminer les espèces, les variétés, pour établir les caractères qui les distinguent les uns des autres, pour fonder sur ces caractères les bases de leur classification; ou bien suivant qu'on les envisage d'une manière générale, en les considérant dans leur position au sein de la terre, dans leurs connexions entre eux, ainsi que dans les circonstances et la succession de leur formation, la minéralogie générale se divise en deux branches, la minéralogie proprement dite, et la géologie.

La minéralogie proprement dite, prise dans toute son extension, ne se contente pas de présenter l'histoire naturelle des minéraux, c'est-à-dire celle de leurs propriétés et de leurs rapports entre eux et avec les autres corps de la nature : elle peut encore avoir pour objet la connaissance des rapports de ces corps avec nous-mêmes, tant dans la liaison de leur histoire avec celle des connaissances humaines que dans les applications qu'on peut en faire à nos besoins, à nos usages. C'est principalement sous ce dernier rapport que j'ai à traiter la question; mais avant de faire l'histoire des applications des minéraux à la pharmacie, je commencerai par donner autant que possible une idée générale de la marche que la science minéralogique a suivie depuis les temps les plus reculés jusqu'à nos jours, et par faire voir comment, surtout depuis l'époque moderne, la pharmacie a profité des progrès que la physique, et principalement la chimie, ont fait faire à la minéralogie.

L'histoire la plus ancienne de la pharmacie se confond généralement avec celle de la médecine. Sans aucun doute, les médicaments des anciens peuples ont été simples et sans art, comme leurs mœurs. Quelques jus d'herbes, des apozèmes, quelques on-

guents, ont constitué le fond de leurs remèdes. Cette première époque de la pharmacie doit nécessairement être couverte de ténèbres et de fables, comme tout ce qui regarde l'histoire de ces anciens peuples.

Les minéraux, si on en employait dans l'art de guérir, doivent avoir été employés à l'état brut, tels que la nature les offrait, et sans autre préparation qu'une division plus ou moins parfaite.

Depuis la plus haute antiquité jusqu'aux premiers siècles de l'ère chrétienne, la minéralogie, la chimie, n'avaient pas encore reçu de nom. Cependant si la science manquait de nom, il est certain que les anciens avaient des connaissances en métallurgie. On parle d'abord des fondeurs de métaux, des forgerons, etc. On cite Tubalcaïn, ou Vulcain; il est fait mention de l'art de fabriquer des monnaies d'or et d'argent du temps d'Abraham; on attribue à Noé la cuisson des briques, etc., etc.

Suivant Diodore de Sicile, la connaissance des minéraux et leur application aux arts et à la médecine étaient fort avancées chez les Égyptiens. Ils préparaient plusieurs médicaments, ils appliquaient comme caustiques des cendres calcinées, ils savaient faire des emplâtres avec des oxydes métalliques, ils fondaient et coulaient les métaux, ils préparaient des briques, extrayaient le natrum des lacs, fabriquaient des savons, de l'alun, du sel marin, du sel ammoniac.

Les Grecs se sont surtout distingués des autres peuples par le grand nombre de théories ingénieuses qu'ils ont formulées, théories dont quelques-unes nous étonnent encore par leur hardiesse; adonnés surtout aux idées spéculatives, ils semblaient dédaigner de descendre aux détails de l'observation.

Les Romains, beaucoup plus positifs, ne cultivaient au contraire que les arts et les sciences qui pouvaient être pour eux d'une utilité pratique; ils n'inventèrent pas de système, ils ne firent qu'adopter et copier ceux des Grecs. Nous verrons, en faisant l'histoire des minéraux, que leurs connaissances en métallurgie étaient assez étendues.

La minéralogie, comme science, n'existait pas, et ne pouvait exister à cette époque; quelques descriptions des espèces minérales présentant quelque utilité, voilà tout ce qu'on rencontre dans les anciens auteurs.

Pendant tout le moyen-âge la science, au lieu de progresser, fit plutôt un pas en arrière; c'est à peine si elle osa tirer parti des travaux des anciens. Tout était mystère pendant cette époque de superstition, dans une société où tout le monde croyait à l'influence d'êtres invisibles et fantastiques, au pouvoir occulte des démons et des anges bons ou mauvais! Aussi vit-on presque tous les hommes qui s'occupaient de science à cette époque sacrifier leur fortune, leur santé, leur vie même, pour courir après une chimère, la recherche de la pierre philosophale, la transmutation des métaux vils en or et en argent. Certainement, avec la patience qui caractérisait les alchimistes, avec leur habitude de mettre en présence, dans toutes les conditions possibles, tous les corps à eux connus, le hasard put les amener à découvrir plus d'une combinaison utile. Mais chaque alchimiste vivait pour lui-même, et si par hasard il confiait ses découvertes au papier, il le faisait dans un langage si mystique, qu'il est douteux que lui-même ait pu le comprendre.

Il n'entre pas dans mon intention de faire l'histoire de l'alchimie; je citerai seulement quelques alchimistes qui ont introduit dans la pharmacie des médicaments tirés des minéraux : Geber (viii^e siècle); Rhasès (940); Avicenne (1036); Albert-le-Grand (1260); Raymond Lulle (1315); Basile Valentin (1413); Paracelse (1541), etc.

En minéralogie comme en toute science la pratique avait devancé la théorie. En effet, si nous nous rapprochons de l'époque moderne, nous voyons qu'on avait déjà fait une infinité d'applications, exploité des mines, décrit des minéraux, sans se douter que ces connaissances se rattachaient à une branche des connaissances humaines.

Ce n'est qu'au milieu du xvii^e siècle qu'on a commencé à envi-

sager l'ensemble des minéraux connus d'une manière un peu systématique.

C'est à cette époque seulement que Linnée, ce génie universel, créa le nom de règne minéral pour les nombreuses substances inorganiques.

Mais c'est du commencement de ce siècle seulement que date l'essor qu'a pris la science minéralogique : c'est Haüy qui a eu le mérite d'en poser les véritables bases, et sa méthode pour former les espèces est tellement sûre, qu'il n'y a presque rien à y ajouter ni à en retrancher.

Les différences d'opinion qui ont divisé et qui divisent encore les minéralogistes modernes peuvent trouver une explication dans les différents points de vue sous lesquels on peut regarder les minéraux, et dans la préférence qu'ils ont cru devoir donner à telle catégorie de propriétés à l'exclusion de toutes les autres. En effet, les minéraux jouissent de différentes propriétés, qu'on peut distinguer en caractères extérieurs, caractères chimiques et caractères physiques. Ces derniers peuvent se subdiviser en caractères géométriques ou cristallographiques, et en caractères physiques proprement dits.

Voici donc quatre sortes de caractères dont chacune, appliquée en faisant abstraction des autres, a conduit à autant de systèmes, que l'on peut désigner sous les noms de : *école empirique*, *école géométrique*, *école physique* et *école chimique*.

La première, la plus ancienne parce qu'elle semble la plus simple et la plus naturelle, est celle dans laquelle la connaissance et la classification des minéraux reposent seulement sur leurs caractères extérieurs, sur ceux que nous pouvons apprécier à l'aide de nos sens, sans le secours d'aucun instrument. Il est évident que cette méthode doit être la plus ancienne; car on la met en pratique, pour ainsi dire, sans s'en rendre compte et sans le vouloir. Elle n'a été érigée en école ou en préceptes réguliers que dans ces derniers

temps. Les représentants les plus célèbres de cette école ont été en Suède Bromel et Valérius, et l'illustre Werner en Saxe. Ce dernier peut en être regardé comme le véritable fondateur, non pas qu'il l'ait créée, elle existait, comme je l'ai dit, dès l'origine de la science, mais parce qu'il l'a rendue aussi précise qu'elle est susceptible de l'être.

La seconde méthode, ou méthode cristallographique, a été entrevue par Linnée; mais il l'a faussement appliquée. Bergmann l'a également aperçue; mais il ne l'a pas suivie. Romé de L'Isle, au contraire, en a pris un des résultats; mais le principe lui était resté inconnu.

C'est l'illustre Haüy qu'il faut regarder comme le vrai fondateur de la méthode: il en a posé les véritables bases, il en a déduit toutes les conséquences, et les a appliquées à la distinction des espèces minérales avec une précision vraiment admirable.

Tous ces résultats obtenus par Haüy découlent de deux lois qu'il a posées.

La première, la loi de *symétrie*, consistant en ce que les arêtes ou les angles identiques de la forme fondamentale doivent recevoir tous à la fois les mêmes modifications, tandis que les arêtes ou les angles différents ne sont pas semblablement modifiés.

La seconde est la loi de *dérivation des faces*, qui, déterminant la direction de chacune par rapport aux axes et par conséquent leurs inclinaisons mutuelles, permet de calculer rigoureusement tous les angles des formes secondaires quand on connaît la mesure de ceux de la forme fondamentale ou primitive.

Remarquons cependant que Haüy, bien qu'il eût une sorte de prédilection pour la forme, attachait cependant une grande importance aux autres caractères physiques, et surtout à la composition chimique.

Quant à Danbenton, Mohs et Breithaupt, ils écartaient complètement les caractères fournis par la chimie, sous le prétexte qu'elle

dénaturait les minéraux soumis à l'observation. Ils formaient l'école des naturalistes purs qui, voulant en quelque sorte prendre une revanche du dédain que les chimistes avaient montré pour les caractères physiques, repoussaient à leur tour les données de la chimie.

Certainement si nous avions les sens assez délicats ou des microscopes assez puissants pour pouvoir distinguer les molécules constituantes des corps, les minéralogistes pourraient, jusqu'à un certain point, se passer de la chimie; mais comme on ne peut parvenir à ce résultat par l'observation immédiate, il n'est pas sage de repousser une science qui nous permet d'y parvenir d'une manière moins directe, en suppléant au témoignage des sens par des déductions tirées des résultats obtenus au moyen de l'analyse chimique.

Je mentionnerai seulement l'école des physiciens qui ont fait une étude spéciale de l'optique minéralogique, et à laquelle appartiennent MM. Brewster, Biot et Babinet.

Parmi les partisans de l'école chimique, il faut ranger, non pas tous ceux qui ont eu égard à la composition chimique, car il y en a bien peu qui n'aient pas senti que les principes constituants des corps inorganiques étaient ce qu'il y a de plus essentiel; mais ceux qui ont accordé à cette considération le plus haut degré d'importance: c'est Berzélius qu'il faut regarder comme le fondateur de cette école.

Ce serait ici le lieu de parler des classifications minéralogiques; mais entrer dans de longs détails sur ce point serait, je crois, sortir de mon sujet. Je dirai seulement que les genres chimiques peuvent être établis de deux manières différentes, selon que le principe commun servant de lien aux espèces, est le principe électropositif, la base, ou bien le principe électronégatif, celui qui fait fonction d'acide.

Berzélius avait adopté la première méthode dans son *Nouveau*

système de minéralogie, publié en 1849. Par exemple, le fer, métal positif, formait une famille dans laquelle étaient rangés, d'abord, le fer natif, puis toutes les combinaisons qu'il forme avec l'oxygène, le soufre, l'arsenic, enfin les combinaisons de l'oxyde de fer avec les acides carbonique, sulfurique, phosphorique, etc. Mais en 1825, il adopta la seconde méthode.

Chacune de ces méthodes présente des avantages. Certainement, dans une classification générale, purement scientifique, le groupement par les acides paraît préférable, parce qu'il laisse subsister presque toutes les réunions que l'isomorphisme indique, et que ces réunions sont ce qu'il y a de plus naturel en minéralogie ; mais quand il s'agit d'une classification de minéralogie appliquée, et surtout des substances métalliques, le groupement par les bases offre bien plus de commodités, parce qu'on trouve réunis tous les composés des corps que l'on a intérêt à connaître.

C'est donc d'après cette dernière classification que je vais passer en revue les minéraux dont j'ai à m'occuper.

Le but que je me propose est de rechercher quelles étaient les connaissances des anciens sur les substances minérales qu'ils ont employées en médecine ; par qui, à quelle époque et sous quelle forme ces substances ont été introduites en pharmacie ; les modifications que ces médicaments ont éprouvées depuis leur introduction jusqu'à nos jours, et enfin les procédés que nous employons aujourd'hui pour transformer en médicaments les minéraux que la nature nous offre.

CARBONE.

Les corps minéraux non métalliques, se rattachant au carbone et qui ont reçu quelques applications à la pharmacie, sont : l'asphalte ou bitume de Judée, le pétrole, l'huile de naphte et le succin.

L'asphalte est une substance noire, sèche, solide, d'une cassure

luisante, fondant assez facilement, et qui exhale, lorsqu'on la chauffe, une odeur bitumineuse désagréable, se dissolvant difficilement dans l'alcool, plus facilement dans les essences. Les Egyptiens s'en servaient autrefois pour l'embaumement des cadavres, et les momies qui étaient anciennement employées en pharmacie en sont complètement imprégnées. L'asphalte entre dans la composition de la thériaque ; il servait autrefois à la préparation de quelques emplâtres.

Le pétrole est un bitume liquide, onctueux, d'une couleur brun noir, ou brun rougeâtre, d'une odeur bitumineuse forte et persistante. le pétrole s'épaissit de plus en plus à l'air, et forme alors le pissasphalte. Il donne, par la distillation, une huile essentielle, *le pétrolène*, qu'on peut obtenir complètement incolore par plusieurs rectifications. Le pétrole est employé dans la médecine vétérinaire.

L'huile de naphte est liquide, très fluide, transparente, d'un jaune clair, d'une odeur forte, mais pas désagréable, très inflammable, même à distance. L'huile de naphte est un mélange de plusieurs essences hydrocarbonées, bouillant à des températures très différentes, depuis 90° jusqu'à 300°. En pharmacie, on la fait entrer dans la composition de quelques liniments.

Le succin, dont le nom grec (*electron*) rappelle la découverte d'un des plus grands phénomènes de la nature, l'électricité, était connu des anciens ; il portait encore le nom de karabé qui, selon Lemery, est un nom arabe qui veut dire tire-paille, parce que, chargé d'électricité par le frottement, il attire les corps légers. Selon le même auteur, le nom de succin lui a été donné parce qu'il semble être un suc de la terre ; on lui donnait encore le nom de glessum et d'ambre jaune. On trouve le succin en assez grande abondance en Prusse, sur les bords de la mer Baltique ; il paraît au jour par la destruction des terrains qui le renferment et dans lesquels il se trouve enfoui depuis des siècles. En Sicile, il est très abondant dans le lit de certains ruisseaux, particulièrement aux environs de Catane, au pied de l'Etna. On l'a trouvé en France

dans les terrains tertiaires, au milieu des grands dépôts de lignite ; on en a trouvé à Auteuil, près Paris, et dans une foule d'autres lieux. Le succin est une résine fossile d'une couleur qui varie depuis le jaune clair jusqu'au rouge brun foncé, et même jusqu'au noir. Exposé à la flamme d'une bougie, il brûle en se boursofflant, mais sans entrer en fusion complète, et sans tomber en gouttes, ce qui le distingue du copal. L'éther dissout environ un dixième du poids du succin ; le reste est un corps bitumineux, tout-à-fait insoluble dans l'éther et l'alcool. Dans la partie dissoute par l'éther, on trouve de l'acide succinique ; ce qui prouve que cet acide existe tout formé dans le succin.

En pharmacie, on prépare avec le succin une teinture alcoolique, et on obtient, par la distillation sèche, divers produits également employés. La teinture se prépare avec du succin réduit en poudre impalpable et de l'alcool à 80° centésimaux. L'alcool dissout un peu d'acide succinique et une résine odorante. Autrefois, on préparait encore une teinture alcalisée, en ajoutant à l'alcool de l'huile de tartre par défaut. La présence du carbonate de potasse devait avoir pour résultat la dissolution d'une plus grande quantité d'acide succinique. Mais les produits de la distillation sèche du succin ont beaucoup plus d'importance : ces produits sont l'acide succinique, l'huile volatile, et l'esprit volatil de succin. La distillation du succin se fait de la manière suivante. On introduit le succin concassé dans une cornue en verre lutée, que l'on ne remplit qu'au tiers environ : cette cornue est placée dans un fourneau à réverbère, puis on y adapte une allonge, un ballon muni d'un tube de Welter, et plongeant dans l'eau. On commence à chauffer très modérément ; le succin entre en fusion, se boursoffle beaucoup, et c'est même sur ce boursofflement qu'il faut régler le feu. C'est pendant cette tuméfaction qu'il se dégage surtout de l'acide succinique. Quand le dégagement cesse, on augmente graduellement le feu, ce qu'on peut faire impunément : la matière entre alors en ébullition, et l'huile surtout dis-

telle en plus grande abondance. On continue de chauffer jusqu'à ce qu'il ne distille plus rien.

Comme dans toutes les distillations sèches de matières organiques, l'oxygène domine dans les premiers produits qui passent à la distillation : ici ce sont l'eau et l'acide succinique. Plus tard il se forme de l'huile volatile, c'est-à-dire un produit dans lequel l'hydrogène et le carbone dominant : cette huile est partie liquide, partie onguentacée, d'abord peu colorée, ensuite jaune et brune, elle forme la majeure partie des produits. L'acide succinique cristallise d'abord en aiguilles dans le col de la cornue ; mais il est bientôt entraîné par la chaleur et l'huile. Outre l'acide succinique, il se forme encore un peu d'acide acétique, qui reste dissous dans la partie aqueuse du produit. L'esprit volatil de succin est donc une dissolution aqueuse des acides acétique et succinique, et d'huile volatile de succin tenue en dissolution par ces acides. On ne doit le purifier que par une simple filtration, l'huile qu'il contient, étant essentielle, a ses propriétés. L'acide succinique est aussi sali par l'huile pyrogénée ; mais on l'emploie également dans cet état sous le nom de sel volatil de succin. L'huile de succin renferme de l'acide succinique et plusieurs produits qui ont été isolés dans ces derniers temps. Si on voulait avoir l'acide succinique pur, il faudrait le débarrasser, par plusieurs cristallisations dans l'eau, de la majeure partie de l'huile pyrogénée, et le traiter ensuite par de l'acide nitrique à chaud, qui n'attaque pas l'acide, mais détruit les principes étrangers ; on évapore la solution à siccité, et on soumet le résidu à la sublimation. On employait autrefois le résultat de la saturation de l'esprit volatil de succin par la liqueur ammoniacale, dite esprit volatil de corne de cerf, sous le nom d'esprit volatil de corne de cerf succiné.

SOUFRE.

Le soufre est connu dès la plus haute antiquité. Les Romains

distinguaient parfaitement le soufre natif {que l'on trouve en Sicile et à Naples autour de l'Etna et du Vésuve ; ils l'appelaient soufre vif ou sans feu, tandis qu'ils donnèrent le nom de *gleba* à la terre imprégnée de soufre. Ils employaient ce corps dans les maladies de peau ; ils s'en servaient pour faire des fumigations dans les cérémonies religieuses, à cause de la couleur livide de sa flamme, qui, dit Pline, communique aux visages des assistants la pâleur de la mort. Ils en faisaient aussi des mèches soufrées et l'utilisaient pour le blanchiment des étoffes de laine (*ad suffiendas lanas candorem mollietiemque confert*).

On voit par là que les anciens faisaient déjà usage de l'acide sulfureux, mais sans le connaître autrement que par son odeur forte.

C'est Libavius, chimiste de la fin du xvi^e siècle, qui paraît avoir le premier décrit sa solution aqueuse, sous le nom d'*esprit de soufre*. Il le préparait en brûlant du soufre sous une grande cloche de verre dont il avait auparavant mouillé les parois ; cette cloche était placée sur une terrine de grès, de façon cependant à ne pas intercepter l'entrée de l'air. L'acide se dissolvait dans un peu d'eau placée au fond de la terrine ; mais comme cette opération durait fort longtemps, l'acide sulfureux dissous se changeait peu à peu en acide sulfurique. Libavius reconnut même que cet acide sulfurique était identique avec celui obtenu par la distillation du vitriol, et avec celui que Basile Valentin avait déjà préparé en faisant bouillir le soufre dans l'eau forte.

Ce n'est qu'en 1777 que Priestley prépara l'acide sulfureux gazeux à l'état de pureté.

Basile Valentin est le premier qui fasse mention de la préparation de l'huile de vitriol (acide sulfurique), par la distillation du sulfate de fer. Il calcinait d'abord légèrement ce sel dans un creuset, et le soumettait ensuite à la distillation dans une cornue de grès.

Lemery dit avoir obtenu, en agissant de cette manière et en frac-

tionnant les produits, une huile de vitriol qui se congelait par le refroidissement de son appareil.

Stahl est même parvenu à retirer le soufre de l'acide sulfurique; mais son expérience ne lui servait que comme un appui pour sa théorie du phlogistique. En effet, le soufre était pour lui une combinaison de phlogistique et d'acide sulfurique. Cet acide n'avait à cette époque qu'un usage assez restreint, et ne servait que dans le laboratoire du chimiste.

Les préparations pharmaceutiques actuelles qui ont le soufre pour bases sont les suivantes :

Fleur de soufre.: Ce produit est fourni en très grande quantité par l'industrie; mais avant de le faire servir aux usages pharmaceutiques, on doit le priver, par des lavages à l'eau chaude, de l'acide sulfurique qu'il contient toujours.

Soufre porphyrisé. On porphyrise par portions le soufre lavé, jusqu'à ce qu'il soit devenu presque blanc en raison de son extrême division, et on le met en trochisques pour le sécher. C'est peut-être à tort que cette préparation est négligée aujourd'hui; car la grande division que le soufre acquiert dans cette opération doit le rendre plus efficace.

Soufre précipité. Il se prépare en précipitant par l'acide chlorhydrique le sulfure de chaux liquide étendu d'eau. Il faut prendre le sulfure de chaux le plus saturé de soufre possible, opérer en plein air, afin de n'être pas incommodé par l'acide sulphydrique qui se dégage, et ne verser l'acide chlorhydrique que par petites portions en agitant continuellement. Le précipité, lavé et séché, conserve toujours une odeur d'hydrogène sulfuré. On lui donnait autrefois le nom de *magistère de soufre*.

On peut obtenir du soufre précipité encore plus divisé que le précédent en décomposant l'hyposulfite de soude par l'acide sulfurique. ce précipité se trouve d'ailleurs mêlé en petite quantité au lait de

soufre préparé avec le sulfure de chaux liquide, puisque ce dernier contient une certaine proportion d'hyposulfite de chaux.

Le soufre entre dans plusieurs médicaments, tels que les pastilles de soufre, les baumes de soufre anisé, succiné et térébenthiné, que l'on obtient par la dissolution du soufre dans les huiles volatiles d'anis, de succin ou de térébenthine. Il sert à obtenir l'acide sulfureux, qui lui-même est employé en pharmacie pour préserver les sucs acides de la fermentation, et pour préparer les sulfites et les hyposulfites.

Mais la plus grande importance du soufre, tant pour les arts, l'industrie, la chimie, que pour la pharmacie, consiste dans son emploi à la fabrication de l'acide sulfurique. On est vraiment étonné, quand on compare l'extension immense qu'a prise aujourd'hui l'emploi de cet acide avec l'usage restreint qu'on en faisait dans le siècle dernier : depuis cette époque, le progrès des sciences chimiques et industrielles a toujours été en rapport avec la consommation de l'acide sulfurique.

Vouloir citer tous les cas où cet acide est employé serait presque impossible : je dirai seulement qu'il sert à l'extraction de presque tous les autres acides, à la transformation de l'amidon en dextrine et en glucose, à la préparation des sulfates, etc. En pharmacie, mêlé à l'alcool, il constitue l'eau de Rabel, et à une température élevée, il détermine la formation de l'éther.

Le soufre est encore employé pour la préparation du foie de soufre solide, que l'on obtient en le faisant fondre avec du carbonate de potasse desséché : l'acide carbonique se dégage ; il se forme du trisulfure de potassium et de l'hyposulfite de potasse, si la chaleur n'a pas été poussée trop loin ; par une chaleur plus forte, ce dernier sel se change en sulfate.

Le foie de soufre liquide est obtenu en faisant bouillir une solution de potasse caustique avec de la fleur de soufre.

Le sulfure de chaux liquide se prépare en faisant bouillir de la fleur de soufre avec un lait de chaux.

Dans ces deux dernières préparations, il se forme du quintisulfure de potassium ou de calcium, et de l'hyposulfite de potasse ou de chaux.

Le soufre est encore employé dans la fabrication de plusieurs sulfures artificiels : sulfure de fer, de mercure, etc.

ARSENIC.

Les minerais d'arsenic les plus anciennement connus sont les sulfures ; ils portaient les noms de sandaraque et d'orpiment et même d'arsenicum. L'arsenic, dit Plinie, se compose de la même matière que la sandaraque ; le meilleur est celui qui possède une belle couleur jaune d'or. Vitruve dit encore que l'orpiment (*auri pigmentum*) est ce que les Grecs appellent *arsenicum*. Dioscoride nous apprend que l'orpiment était déjà employé comme médicament. Il faut, dit-il, le torréfier dans un vase de terre neuf, jusqu'à ce qu'il change de couleur ; et les malades affectés d'asthmes ou de toux sont soulagés en respirant la vapeur arsenicale résultant de la combustion de l'orpiment avec du bois de cèdre. Ailleurs, il dit encore que la sandaraque calcinée avec du charbon, jusqu'à ce qu'elle change de couleur, est employée en frictions sur la peau, l'irrite et fait tomber les poils.

Ce qu'il y a d'étonnant, c'est que les anciens n'aient pas décrit les propriétés toxiques de l'arsenic blanc. Au moyen-âge, nous trouvons Libavius qui préconisait l'arsenic blanc dans le traitement des ulcères cancéreux. Jusqu'à 1733, l'arsenic blanc était bien connu, mais on ne savait rien sur sa nature. Brandt publia, à cette époque un mémoire dans lequel il soutint que l'arsenic blanc est une chaux (oxyde) métallique, soluble dans l'alcali fixe (potasse) et précipitable par les acides. Il obtint l'arsenic métallique en

chauffant doucement jusqu'au rouge une pâte d'arsenic blanc avec de l'huile.

On emploie en pharmacie l'arsenic sulfuré rouge ou réalgar, l'arsenic sulfuré jaune ou orpiment. Ces deux sulfures ne paraissent pas être vénéneux par eux-mêmes. Fréd. Koffmann en a fait prendre des doses considérables à des chiens sans leur causer la mort, ni même aucun accident fâcheux. Mais ces sulfures contiennent presque toujours de l'acide arsénieux, qui se forme à leur surface ou entre leurs lames par l'action de l'air humide. On fabrique, en Allemagne, de l'orpiment artificiel en sublimant dans des vases de fonte de l'acide arsénieux, avec une certaine quantité de soufre. Il est en masses jaunes, compactes, ayant l'aspect vitreux de l'acide arsénieux. Sa poudre est d'un jaune serin. M. Guibourt l'a trouvé composé, sur cent parties, de quatre-vingt-quatorze parties d'acide arsénieux, et de six seulement de sulfure d'arsenic. Il faut donc bien se garder de le confondre avec l'orpiment naturel. Il s'en distingue d'ailleurs facilement par ses caractères extérieurs et sa solubilité presque complète dans l'eau bouillante, à laquelle il communique tous les caractères d'une dissolution concentrée d'acide arsénieux. On prépare également de l'orpiment artificiel, en faisant fondre dans un creuset de l'arsenic métallique ou de l'acide arsénieux avec un excès de soufre. Cet orpiment, traité par l'eau bouillante, lui cède à peu près un centième et demi d'acide arsénieux.

L'acide arsénieux s'obtient par le grillage des mines de cobalt arsenical. On le sublime une seconde fois dans des cucurbites de fonte surmontées d'un chapiteau. Récemment fabriqué, il est sous la forme de masses transparentes. Cette transparence ne tarde pas à se perdre, d'abord à la surface, puis en pénétrant peu à peu jusqu'au centre. Alors l'acide est devenu tout-à-fait opaque et a pris la blancheur du lait. Ce changement de forme est dû très probablement à une cristallisation qui s'opère dans la masse. Ce serait alors

un phénomène du même ordre que celui que l'on remarque dans le sucre d'orge. Cependant les acides arsénieux vitreux et opaque jouissent de propriétés différentes. La pesanteur spécifique du premier est de 3, 7391, celle du second de 3, 6950; le premier est moins soluble dans l'eau froide et bouillante que le second.

L'acide arsénieux vitreux cristallise, en grande partie, pendant le refroidissement de sa dissolution dans l'acide chlorhydrique étendu et bouillant. Or, si on opère dans l'obscurité, on observe une vive lumière à chaque formation d'un cristal; et les cristaux formés jouissent de toutes les propriétés de l'acide opaque. En opérant sur de l'acide opaque, rien de pareil ne se produit. La composition chimique des deux acides est d'ailleurs exactement la même.

En pharmacie, l'acide arsénieux est employé en nature. Il fait partie de la liqueur arsenicale de Fowler (arsenite de potasse); il sert à la préparation de l'acide arsenique et des arséniates de potasse et de soude.

ANTIMOINE.

Cette substance, qui acquit au moyen-âge une si grande réputation par les écrits de Basile Valentin, n'était pas tout-à-fait inconnue des anciens. Dioscoride en parle sous le nom de *stimmi* ou *stibi*. D'après cet auteur, le sulfure d'antimoine était employé dans le traitement des blessures récentes, et pour noircir les cils; mais c'est à Basile Valentin (1415) que l'on doit l'introduction de l'antimoine dans la pharmacie. Cet auteur fait avec enthousiasme l'éloge de l'antimoine dans un ouvrage intitulé : *Currus triumphalis antimonii*, et dans lequel il intitule l'antimoine une des sept Mervilles du monde; il ajoute qu'en médecine l'antimoine sert à purifier le corps humain, tout comme en chimie on l'emploie pour purifier l'or. Lui, le premier, semble connaître la composition du sulfure

d'antimoine naturel; car il dit que celui-ci contient beaucoup de soufre. — C'est lui qui a doté la pharmacie des divers oxydes d'antimoine, du verre d'antimoine, du soufre doré, et surtout du kermès. On pulvérise, dit-il, le sulfure d'antimoine, et on le fait bouillir pendant deux heures dans une lessive concentrée de cendres de chêne; on filtre, et on y ajoute du vinaigre fort : l'antimoine se précipite alors sous forme de poudre d'un beau rouge.

Dans le même traité, il donne la préparation du vin stibié. Il prépare le beurre d'antimoine en traitant le sulfure d'antimoine par l'esprit de sel. — Les écrits de Basile Valentin avaient mis les préparations d'antimoine à la mode; aussi beaucoup de savants de cette époque s'en occupèrent. Libavius paraît être le premier qui ait fait mention de l'émétique, en parlant d'un composé de crème de tartre et d'antimoine calciné (fleurs d'antimoine). Il décrit parfaitement le verre d'antimoine, qu'il préparait en faisant fondre la chaux (l'oxyde) d'antimoine avec du nitre et de la limaille de fer. Il résume l'action des préparations d'antimoine d'une manière très laconique : *vomere, cacare, sudare*. Plus tard, des auteurs, tels qu'Adrien Mynsicht, Glauber, et surtout Lémery, donnèrent des procédés plus simples pour la préparation des composés antimoniaux.

PRÉPARATIONS PHARMACEUTIQUES DE L'ANTIMOINE.

Oxydes et acides de l'antimoine.

L'antimoine forme quatre combinaisons différentes avec l'oxygène : un sous-oxyde, un oxyde salifiable; et deux acides : les acides antimonique et antimonieux. Ce dernier n'est réellement pas un acide spécial, mais une combinaison d'oxyde d'antimoine et d'acide antimonique.

Le sous-oxyde n'a aucun usage; il se forme quand on emploie l'antimoine comme conducteur d'une pile voltaïque.

L'oxyde salifiable $Sb^3 O^3$ est utilisé en médecine sous deux formes. Sous la première, il est anhydre et s'obtient par le grillage de l'antimoine. On met ce métal au fond d'un grand creuset, et par-dessus et à quelque distance, un couvercle percé d'un trou. En fermant le creuset avec son couvercle, et chauffant la partie du creuset où se trouve l'antimoine, on obtient l'oxyde cristallisé à la surface du culot métallique : ce sont les fleurs argentines d'antimoine.

Sous la deuxième, il est amorphe, et s'obtient en faisant bouillir l'oxydo-chlorure d'antimoine avec une dissolution de bi-carbonate de soude. L'acide antimonique pas plus que l'acide antimonieux ne sont utilisés à l'état de liberté.

L'acide antimonieux peut s'obtenir par la calcination, soit de l'oxyde $Sb^3 O^3$, soit de l'acide antimonique $Sb^5 O^5$. Il a été conseillé pour remplacer l'antimoine diaphorétique, ou oxyde blanc d'antimoine. Sous le nom de bezoard minéral, on employait autrefois l'acide antimonique obtenu par l'oxydation de l'antimoine au moyen de l'acide azotique, et sous celui de céruse d'antimoine, un mélange d'acide antimonieux et d'acide antimonique.

L'acide antimonique combiné à la potasse fait partie d'une préparation connue sous le nom d'antimoine diaphorétique, bi-antimoniate de potasse, oxyde blanc d'antimoine. Sa formule est représentée par $KO\ 2Sb^5 O^5 + 6aq$. On l'obtient en traitant l'antimoine en poudre par deux parties de nitrate de potasse; on projette le mélange par parties dans un creuset rougi au feu. La matière, après cette calcination, est formée d'un mélange d'antimoniate de potasse, d'azotite et d'azotate de potasse : c'est l'antimoine diaphorétique non lavé. L'eau dissout l'azotite et l'azotate, et décompose l'antimoniate en deux sels, l'un avec excès de base et l'autre avec excès d'acide : celui-ci, qui est insoluble, est l'antimoine diaphorétique lavé, l'autre, qui est soluble, passe dans les eaux de lavage. Si on y ajoute un acide, l'acide antimonique se dépose à l'état

d'hydrate sous la forme d'une poudre blanche, connue autrefois sous le nom de matière perlée de Kerkringius.

Le sulfure d'antimoine $Sb^3 S^3$ naturel ou artificiel a été autrefois employé et l'est encore quelquefois dans les maladies scrofuleuses. Mais c'est surtout à l'état d'hydrate que son emploi est fréquent. Il constitue alors le kermès. Trois procédés sont encore employés pour l'obtenir. Le premier, ou procédé de Cluzel, consiste à faire bouillir 1 partie de sulfure d'antimoine naturel purifié, en poudre fine, et 250 parties d'eau; il donne un fort beau produit. Dans le deuxième, ou procédé de Piderit, on substitue la potasse caustique au carbonate de soude, de plus les doses ne sont plus les mêmes (potasse caustique 3, sulfure d'antimoine 1, eau 1). Dans le troisième, ou procédé de Berzélius, on remplace l'ébullition au sein de l'eau par la fusion. On fond ensemble, dans un creuset couvert, 8 parties de carbonate de potasse avec 3 parties de sulfure d'antimoine. Les quantités de kermès obtenues par le deuxième et le troisième procédé sont plus considérables, mais le produit est beaucoup moins beau. Deux mots sur la théorie de cette opération, en choisissant par exemple le procédé de Cluzel. Il se produit du sulfure de sodium et une quantité équivalente de protoxyde d'antimoine: le premier de ces deux produits se combine avec du sulfure d'antimoine pour former un sulfure double; le second se combine avec de la soude et donne naissance à un composé salin. Ces deux combinaisons doubles coexistent dans l'eau tant qu'elle est bouillante; dès que l'eau se refroidit, elles se décomposent, et il se forme un précipité de kermès et de protoxyde d'antimoine. Il est facile de constater, au moyen du microscope, que le kermès est un mélange.

Par le grillage, le sulfure d'antimoine naturel ne perd qu'une partie de son soufre et passe à l'état d'oxy-sulfure. La composition et l'aspect de ce produit varient suivant la durée plus ou moins longue du grillage; aussi les anciens chimistes l'appelaient-ils tantôt verre d'antimoine, tantôt foie d'antimoine, ou bien encore cro-

eus : ces différents noms se rattachaient à la nuance du produit.

Quand on verse un acide dans les eaux mères refroidies qui ont laissé déposer le kermès, on obtient un précipité d'une couleur plus rouge que le kermès, et auquel on a donné le nom de soufre d'antimoine. Cette dernière substance est un mélange de sulfure d'antimoine $Sb^3 S^3$, d'acide sulfo-antimonique $Sb^3 S^3$ et d'oxyde d'antimoine $Sb^3 O^3$.

Il nous reste encore à examiner deux préparations d'antimoine : l'une, le chlorure d'antimoine ; l'autre, l'émétique. Cette dernière est sans contredit la plus importante et la plus employée de toutes celles qui viennent d'être décrites. Plusieurs méthodes peuvent être suivies pour obtenir l'un ou l'autre de ces composés. Trois procédés sont surtout en pratique pour la préparation du chlorure. Le premier, qui est le meilleur, consiste à faire passer un courant de chlore sur de l'antimoine qu'on a divisé en le fondant et le projetant dans l'eau quand il est fondu. Dans le second, il provient de la réaction de l'acide chlorhydrique sur le sulfure d'antimoine, et peut être considéré comme le résidu de l'opération à l'aide de laquelle on prépare de l'hydrogène sulfuré très pur. Enfin on l'obtient, dans le troisième procédé, en soumettant à la chaleur, dans une cornue de verre, un mélange de 3 parties de sublimé corrosif avec 1 partie d'antimoine réduit en poudre. Ce procédé, le plus ancien, le plus cher et le plus défectueux, nous a été légué par les alchimistes, qui obtenaient par ce moyen certains chlorures, et entre autres la liqueur fumante de Libavins, ou bi-chlorure d'étain.

Le procédé de préparation de l'émétique le plus sûr et le plus prompt consiste à faire bouillir dans 100 parties d'eau 10 parties d'oxyde d'antimoine supposé sec et obtenu au moyen de l'oxy-chlorure d'antimoine traité par le bi-carbonate de soude avec 12 parties de crème de tartre pulvérisée. Quand l'oxyde est dissous, ce qui exige un temps plus ou moins long, on filtre, on concentre les liqueurs jusqu'à 25 et on fait cristalliser.

Autrefois, on remplaçait l'oxyde d'antimoine $Sb^3 O^3$ par les différents oxy-sulfures d'antimoine ou l'oxydo-chlorure du même métal. Ce corps est le précipité qui se forme dans la décomposition du chlorure d'antimoine au contact d'une suffisante quantité d'eau; il portait le nom de poudre d'algaroth ou mercure de vie. On a conseillé encore de se servir du sous-sulfate d'antimoine $Sb^3 O^2 SO^3$, obtenu en traitant 1 partie d'antimoine pulvérisé par 5 parties d'acide sulfurique.

Mais aucun de ces composés ne peut être comparé, pour la simplicité des réactions et la pureté des produits, à l'oxyde $Sb^3 O^3$. Quand on se sert du verre d'antimoine, on obtient du sel qui est souillé par de l'oxyde de fer dont des cristallisations successives parviennent difficilement à le débarrasser.

OR.

Il est hors de doute que c'est l'or qui a été le premier connu de tous les métaux. D'abord, il se présente presque partout à l'état natif; sa couleur, son éclat, l'ont fait rechercher de tout temps; son inaltérabilité et sa malléabilité permettent de le travailler facilement. Aussi est-ce avec l'or qu'on a fabriqué les premiers instruments métalliques. Moïse parle de coupes, d'encensoirs, de tasses et de candélabres faits d'or pur travaillé au marteau. (*Exod.*, xxv, 29, 31, 36.) Les Romains, du temps de Pline, employaient l'or avec profusion. « Nulle substance, dit Pline, n'est plus malléable que l'or; une once de ce métal se laisse étendre en plus de sept cent cinquante lames minces, de quatre doigts de long et d'autant de large. » Ils connaissaient la dorure au mercure (*æs inaurari argento vivo*), et ils savaient le purifier au moyen de la coupellation.

Ce sont les alchimistes au moyen-âge qui les premiers ont cherché à en faire un médicament. L'or potable, qui devait leur procurer une santé toujours florissante et une jeunesse éternelle, était

le but vers lequel ils tendaient presque tous. Palissy chercha à démontrer que l'or potable était un médicament dangereux plutôt qu'utile. Mais l'or potable n'était le plus souvent que de l'or très divisé, et dans cet état il devait être à peu près sans inconvénient. « On faisait, dit-il, bouillir des pièces d'or dans des ventres de chapons, et boire le bouillon aux malades; d'autres leur faisaient avaler de la limaille d'or. » On savait déjà dès le ^{viii}^e siècle que l'or se dissolvait dans l'eau régale; dans le ^x^e, on administrait comme médicaments un grand nombre de teintures d'or. Lemery vante l'utilité de l'or pris en nature pour les personnes qui ont pris trop de mercure; « car, dit-il, ces deux métaux se lient facilement ensemble, et par cette liaison le mercure est fixé. Si une personne, soumise à des frictions mercurielles, prend une pièce d'or dans sa bouche pendant quelque temps, elle se blanchit par la vapeur du mercure. »

Basile Valentin découvrit et employa comme médicament l'oxyde d'or. Il le préparait en précipitant une dissolution d'or dans l'eau régale par de l'huile de tartre, lavant et séchant le précipité.

Les emplois de l'or en pharmacie ont donné lieu aux préparations suivantes. Poudre d'or : on l'obtient en triturant des feuilles d'or avec du sulfate de potasse cristallisé, jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus de particules brillantes. On débarrasse l'or du sulfate de potasse par l'eau bouillante. On obtient encore de l'or très divisé en précipitant une dissolution de perchlorure d'or par du sulfate de protoxyde de fer.

L'oxyde d'or se prépare en faisant bouillir pendant quelques minutes une dissolution de perchlorure d'or avec de la magnésie calcinée, lavant le précipité d'abord avec de l'eau pure, puis avec de l'eau aiguisée d'acide nitrique, jusqu'à ce que toute la magnésie soit dissoute, puis encore avec de l'eau pure. On recueille l'oxyde d'or sur un filtre et on le fait sécher à l'ombre. Le chlorure d'or usité en pharmacie est le trichlorure. On l'obtient par la dissolution

de l'or dans l'eau régale^e et évaporation de la solution jusqu'à ce que du chlore commence à se dégager. En le faisant dissoudre avec du chlorure de sodium, évaporant et faisant cristalliser, on a le chlorure d'or et de sodium. L'or ne forme avec l'iode qu'une combinaison, le proto-iodure. Si on précipite une dissolution de trichlorure d'or par de l'iodure de potassium, il se précipite un mélange d'iode et d'iodure d'or; en le faisant sécher dans une étuve chauffée à 35°, l'iode se volatilise et l'iodure reste seul. Le cyanure d'or se prépare en décomposant une dissolution la plus neutre possible de chlorure d'or par la quantité strictement nécessaire de cyanure de potassium, lavant et faisant sécher le précipité.

ARGENT.

Comme l'or, l'argent est connu depuis la plus haute antiquité. En effet, comme il se trouve souvent dans la nature à l'état natif, et que ses minerais sont très faciles à réduire, l'attention des hommes a dû se porter de très bonne heure sur un métal jouissant d'un si grand éclat, si malléable, si ductile, et auquel son inaltérabilité devait donner un si grand prix. Les Romains, d'après Pline, en exploitaient des mines dans presque toutes leurs provinces, c'est-à-dire dans presque tous les pays alors connus. La purification de l'argent par la coupellation était également connue des anciens. Geber, alchimiste arabe, qui vivait dans le viii^e siècle, paraît être le premier qui ait préparé le nitrate d'argent cristallisé, il l'employait comme caustique. Kunkel, au xvii^e siècle, employait déjà le nitrate d'argent comme réactif. L'eau forte, dit-il, est pure, si, en y faisant dissoudre de l'argent, elle reste l'impide; mais si elle contient de l'esprit de sel, la liqueur sera trouble et elle laissera précipiter une chaux blanchâtre. Il préparait aussi de l'argent pur en précipitant le nitrate d'argent par du sel marin, lavant le précipité, le faisant sécher et le calcinant avec de la potasse. Il séparait aussi

l'or de l'argent en faisant dissoudre ce dernier dans de l'huile de vitriol à l'aide de la chaleur ; l'or restait pur. Angelus Sala fait , le premier, mention, au xvi^e siècle , de la pierre infernale. Lemery parle d'une teinture de l'une qui était employée contre l'épilepsie. La préparation très compliquée qu'il en donne se réduit, en définitive, à une dissolution de chlorure d'argent dans du carbonate d'ammoniaque. Les préparations d'argent aujourd'hui employées se réduisent au nitrate d'argent cristallisé et fondu. Le premiers'obtient en faisant dissoudre dans l'acide nitrique de l'argent de coupelle : le nitrate cristallise par le refroidissement de la liqueur. Si on veut l'avoir privé d'un excès d'acide nitrique, il faut évaporer la dissolution à siccité, reprendre par l'eau distillée, et faire cristalliser : les cristaux sont alors moins volumineux. Si on n'a pas d'argent de coupelle à sa disposition, il faut purifier l'argent du cuivre qu'il contient. Le procédé donné par Kunkel, il y a deux cents ans, peut servir encore aujourd'hui, seulement on substitue la chaux à la potasse. On peut aussi réduire le chlorure d'argent lavé, soit en le mettant en contact avec une lame de zinc et un peu d'acide sulfurique, soit en le chauffant avec une dissolution de sucre et de potasse caustique. Enfin, on peut faire dissoudre l'alliage d'argent dans l'acide sulfurique concentré à l'aide de la chaleur, et précipiter l'argent à l'état métallique par des lames de cuivre. Le nitrate d'argent fondu s'obtient en faisant fondre le nitrate cristallisé dans un creuset de platine ou d'argent, jusqu'à fusion tranquille, et le coulant dans une lingotière préalablement chauffée et enduite d'un peu de suif, pour empêcher que le nitrate d'argent n'adhère à ses parois. Ainsi préparée, la pierre infernale a une couleur grise ardoisée provenant d'un peu d'argent réduit par la matière grasse ; si on voulait l'avoir blanche, il faudrait la couler dans une lingotière dorée par la galvano-plastie, et ne pas enduire ses parois de suif, ou bien dans un tube de verre.

MERCURE.

Le mercure est connu depuis la plus haute antiquité. Dioscoride décrit ainsi le procédé de son extraction du cinabre. On place dans un creuset de terre une assiette de fer contenant du cinabre, puis on y adapte un chapiteau en le lutant tout autour; enfin on allume des charbons au-dessous de cet appareil : alors le mercure se sublime et vient s'attacher au chapiteau, ou, par le refroidissement, il se condense et prend la forme qui le caractérise.

On connaissait en Chine, dès les temps les plus reculés, les onguents mercuriels et on les employait comme remèdes. Geber connaissait le sublimé corrosif, et en a donné la préparation en ces termes : « Prenez une livre de mercure, deux livres de vitriol, une livre d'éther, une livre et demie de sel commun et un quart de salpêtre; mélangez le tout et soumettez à la sublimation; recueillez le produit dense et blanc qui s'attache à la partie supérieure du vase et conservez-le. »

Basile Valentin est le premier qui ait donné la composition du sublimé; ce qui est d'autant plus surprenant, que ce produit s'obtenait alors d'une manière assez compliquée (moyen analogue à celui de Geber). Il dit que le sublimé n'est rien autre chose que du mercure qui, pendant la sublimation, s'est combiné avec l'esprit de sel. Mais comme véritables introducteurs des préparations mercurielles dans l'art de guérir, il faut surtout citer Paracelse et ses disciples, dits les médecins-chimistes.

Ces praticiens ne tardèrent pas à constater l'efficacité des préparations mercurielles, surtout dans les affections syphilitiques, et dès lors ces remèdes prirent, sans contestation, rang dans les pharmacopées. Le mercure était d'abord administré extérieurement à l'état métallique, soit dans des fumigations, soit incorporé dans un onguent ou dans des emplâtres, d'après les méthodes de J. de Vigo, de Guido

Gnidi, de J.-B. Birengar, etc. Mais ils ne tardèrent pas à l'employer à l'état de combinaison. Le peroxyde rouge obtenu soit en décomposant le nitrate par la chaleur, soit en chauffant le mercure longtemps à l'air, était le plus ordinairement mis en usage, comme dans les pilules si renommées dont on attribua l'invention au fameux pirate Barberousse. Duchesne et Paracelse préconisèrent, outre le précipité rouge, le turbith minéral et le sublimé corrosif. Le calomel doit son introduction à Oswald Croll, disciple de Paracelse. Schéels nous a appris, le premier, à le préparer par voie humide.

Le précipité blanc, dit de Lemery, était découvert déjà dans le xv^e siècle par Lulle. Hahneman découvrit son mercure soluble en 1786 ; — Schéels prépara le cyanure de mercure peu après la découverte de l'acide cyanhydrique. Les iodures de mercure sont une acquisition toute récente.

Un seul oxyde de mercure est employé en pharmacie : c'est le bi-oxyde. Préparé par la calcination du mercure métallique, ou par la décomposition, au moyen du feu, de l'azotate de bi-oxyde ou de protoxyde de mercure, il est anhydre et se présente sous la forme d'une poudre rouge briquetée. Précipité d'un sel de bi-oxyde, au moyen d'un alcali, sa couleur est jaune.

Le sulfure de mercure employé correspond au bi-oxyde ; il existe à l'état natif et est aussi obtenu directement en broyant dans un mortier du mercure métallique avec du soufre : il se présente alors sous la forme d'une poudre noire amorphe, désignée autrefois sous le nom d'éthiops minéral. Soumis à la sublimation, il cristallise en prismes rouges et constitue alors le cinabre. Chauffé au contact d'une dissolution de sulfure alcalin, sa couleur s'avive considérablement et devient écarlate : c'est alors le vermillon. La théorie n'a point encore expliqué l'action particulière que les sulfures alcalins exercent dans ces circonstances sur le sulfure noir de mercure.

Deux chlorures sont utilisés. Ce sont les deux formes sous lesquelles le mercure est le plus communément administré. Le premier

est le calomel : il correspond au protoxyde noir de mercure ; le second, au bi-oxyde rouge : c'est le sublimé corrosif. Plusieurs procédés peuvent être suivis pour les obtenir. Comme ils sont tous deux volatils, ils peuvent être préparés par voie de sublimation ; c'est la méthode dont on se sert communément, c'est même la seule qui puisse être suivie pour obtenir le bichlorure, qui, étant assez soluble dans l'eau, ne peut être obtenu par précipitation, comme on le fait quelquefois pour le calomel ou proto-chlorure de mercure, corps tout-à-fait insoluble dans l'eau (1). Dans la condensation des vapeurs de proto-chlorure de mercure s'opère un phénomène qui a pour résultat de le fournir sous un état de grande division, état sous lequel il est plus propre à être absorbé, et à l'effet médical. On fait arriver ces vapeurs dans un espace plus ou moins étendu. L'air froid qui s'interpose entre chaque molécule les condense avant qu'elles touchent les parois du récipient, et elles se déposent alors sous forme d'une poussière impalpable. Comme c'est au moyen de la vapeur d'eau qu'on a d'abord obtenu cette extrême division, le calomel ainsi préparé porte encore le nom de calomel à la vapeur. Les substances réagissantes sont, d'une part, pour le proto-chlorure, équivalents égaux de sulfate de protoxyde de mercure et de chlorure de sodium ; d'autre part, pour le bichlorure, les mêmes substances, en mêmes proportions, si ce n'est que le sulfate de protoxyde est remplacé par le sulfate de bi-oxyde. Une remarque importante doit être faite pour ce dernier. Comme il est rare que l'on obtienne du sulfate de bi-oxyde exempt de sulfate de protoxyde, on ajoute au premier de ces deux sels avant la sublimation une petite quantité de bi-oxyde de manganèse, dont le but est évidemment de sur-oxyder le mercure, s'il se trouvait à un état inférieur d'oxydation ; addition qu'il est indispensable de compléter par celle d'un petit excès d'a-

(1) Obtenu par précipitation de l'azotate de protoxyde de mercure par le sel marin, il porte le nom de précipité blanc.

cide sulfurique. L'opération se fait dans un ballon à fond plat et au bain de sable.

Comme il existe deux oxydes, deux chlorures, il y a aussi deux iodures correspondant par leur composition aux corps précédents. Le proto-iodure s'obtient directement en triturant ensemble dans un mortier 100 parties de mercure et 62 parties d'iode, humectées d'alcool pour faciliter la réaction, jusqu'à ce que le mélange ait pris l'apparence d'une poudre vert-jaunâtre. On pourrait l'obtenir aussi par voie de double décomposition, comme le calomel, en précipitant un sel de protoxyde de mercure par l'iodure de potassium; mais dans ce cas il est impur et mélangé de bi-iodure et de mercure métallique.

Le bi-iodure, au contraire, est toujours préparé par voie de double décomposition, en faisant réagir deux dissolutions, l'une de bichlorure, l'autre d'iodure de potassium.

On peut aussi combiner le brome au mercure et former deux bromures correspondant aux iodures; mais ces composés sont peu employés.

Tous les corps que nous venons de mentionner jouissent d'une grande tendance à se combiner, soit entre eux, soit avec d'autres chlorures, bromures ou iodures, de manière à fournir des espèces de sels dans lesquels ils jouent le rôle de corps électro-négatifs, ou d'acides. Plusieurs de ces sels sont utilisés en médecine. On connaît plusieurs combinaisons d'iodure double, de mercure et de potassium.

Le plus stable de ces composés correspond à un iodure double, qui renferme des proportions équivalentes de l'un et de l'autre. On connaît également plusieurs combinaisons de bichlorure et de bi-iodure de mercure assez mal définies.

Combiné soit aux chlorures alcalins, soit au chlorure d'ammoniaque, le bichlorure donne encore plusieurs composés cristallisés, ou non solubles, ou insolubles, dont l'un, le chlorure ammoniac-

mercuriel soluble, ou sel alembroth, est très souvent employé. Enfin, sous le nom de précipités blancs, on confond les différents composés que produit l'ammoniaque dans les dissolutions de bi-chlorure, selon que l'on verse, soit l'ammoniaque dans le bi-chlorure, soit le bi-chlorure dans l'ammoniaque, circonstances qui font varier la composition du précipité. Tous ces corps se ressemblent par un caractère commun : ils renferment tous une substance particulière, dérivée de l'ammoniaque, et dans laquelle un équivalent d'hydrogène de celle-ci se trouve remplacé par un équivalent de mercure. C'est ce que l'on appelle l'amidure de mercure.

A la suite des combinaisons halogéniques de mercure se place naturellement le cyanure de bi-oxyde. On le prépare ordinairement en faisant réagir le bi-oxyde de mercure sur le bleu de Prusse. Il se précipite un oxyde ferroso-ferrique, et il reste en dissolution du cyanure de mercure. Ce composé soluble se distingue des précédents par un caractère remarquable : il n'est pas précipité par les alcalis ; il y a même plus, le bi-oxyde de mercure enlève le cyanogène au potassium.

Parmi les sulfates de mercure, les sels neutres de protoxyde et de bi-oxyde sont préparés pour obtenir les deux chlorures de mercure, ainsi que je l'ai indiqué plus haut. L'attaque du métal par l'acide sulfurique doit se faire à chaud ; car à froid l'acide n'a pas d'action. Traité par une grande quantité d'eau, le sulfate de bi-oxyde est décomposé, comme la plupart des sels à oxyde faible des métaux des dernières sections, et il reste comme résidu un composé insoluble de couleur jaune, le turbith minéral, qui est un sulfate tribasique.

Deux azotates de mercure sont employés en médecine, ceux de proto et de bi-oxyde de mercure. Le premier est cristallisable, le second ne l'est pas. Voici un procédé de préparation pour obtenir le proto-azotate. On chauffe modérément dans un matras, parties égales de mercure et d'acide azotique d'une densité de 27° jus-

qu'à cessation de vapeurs rutilantes ; on fait bouillir ensuite, tout en ajoutant de l'eau pour remplacer celle qui s'évapore, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dento-azotate ; on décante la liqueur et l'on agite jusqu'à refroidissement : le sel se précipite en poudre cristalline.

M. Guibourt indique de le préparer à froid en faisant réagir une partie d'acide azotique à 35° sur deux de mercure. Quel que soit le procédé que l'on ait suivi, le proto-azotate se présente sous forme de cristaux, souvent colorés en jaune par le mélange d'un sel avec excès de base. Il présente, ainsi que les sulfates, une grande facilité à se décomposer au sein de l'eau. Si l'on verse dans une dissolution de ce sel opérée dans une petite quantité d'eau, aiguillée d'acide azotique pour éviter la précipitation d'un sel basique, de l'ammoniaque étendue par petites quantités à la fois, il se fait un précipité noirâtre, qui blanchit de plus en plus à mesure que la décomposition est plus avancée. Ce précipité, qui porte le nom de mercure soluble de Hahnemann, est un sel basique de composition variable, mais qui renferme à la fois du protoxyde de mercure et de l'ammoniaque. Le précipité blanc qui se produit surtout sur la fin en plus grande quantité a une composition analogue au précipité noir ; seulement il contient du peroxyde de mercure, au lieu de protoxyde.

Sous le nom d'azotate acide de mercure, on emploie une dissolution de bi-oxyde de mercure dans un grand excès d'acide azotique, obtenue en faisant dissoudre du mercure dans de l'acide azotique concentré. Les proportions sont les suivantes : mercure 2, acide azotique à 35°4.

Indépendamment des sels à acides minéraux précédents, on prépare pour les besoins de la pharmacie un acétate et un tartrate de protoxyde. Ces deux sels sont tous deux peu solubles, et tous deux peuvent être préparés par voie de double décomposition. Traite-t-on une dissolution de proto-azotate de mercure par de l'acétate de

potasse, on obtient de l'acétate de protoxyde ; remplace-t-on l'acétate par le tartrate neutre de potasse, il se précipite du tartrate de mercure. Ce sel est très sensible à l'action de la lumière et noircit avec une grande facilité ; aussi faut-il le faire sécher et le conserver dans l'obscurité.

PLOMB.

La connaissance du plomb semble dater des premiers siècles de l'histoire. Moïse en fait plusieurs fois mention. Pourtant les Romains distinguaient deux espèces de plomb, le plomb blanc (*plumbum album*) et le plomb noir (*plumbum nigrum*). Selon Pline les Grecs nomment le premier *cassideros*. Le plomb blanc serait donc de l'étain, et le plomb noir du plomb proprement dit. Les Romains exploitaient les mines de plomb de la Gaule et de l'Espagne. Ils n'ignoraient pas que la galène est quelquefois argentifère, et Pline nous dit qu'on la soumettait à un traitement préalable pour en extraire l'argent (Pl. 34, 16). Le plomb était laminé pour divers usages ; on en fabriquait, comme de notre temps, des tuyaux de fontaine, que l'on soudait avec un alliage de plomb et d'étain (*soudure des plombiers*). Pline appelle scorie de plomb (*scoria plumbi*) la lithyrge (*litharguros* de Dioscoride). On en distinguait deux espèces, l'une appelée *chrysites*, provenant de la purification de l'or par la coupellation, l'autre *argyrites* provenant de la coupellation de l'argent par le même moyen (Diosc.). La litharge était, comme aujourd'hui, employée en médecine dans la préparation des emplâtres. Le minium, qui servait surtout en peinture, s'obtenait pendant la calcination des minerais de plomb. Les marchands le sophistiquaient avec de la chaux (*vitiatum minium admixta calce*). Vitruve donne un moyen d'essai aussi exact qu'il pouvait l'être, au temps où il vivait. Il faut, dit-il, mettre le minium suspect sur une lame de fer et la chauffer au rouge blanc (*donec lamina caudescat*) ; si alors le minium, de rouge qu'il était, paraît noir, et qu'étant refroidi, il

reprenne sa première couleur, on peut être assuré qu'il n'est pas falsifié. La céruse, appelée *cerusa* par les Romains, et *psimmythion* par les Grecs, était préparée de la manière suivante. On mettait des lames de plomb dans des outres remplies de vinaigre, qu'on tenait bouchées pendant huit jours. Il se formait sur ces lames, exposées à l'air, une couche blanche que l'on râclait. On replongeait les lames dans les outres; au bout de quelque temps, on les râclait de nouveau, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'elle eussent complètement disparu (*donec materia deficiat*). D'après Vitruve, les Rhodiens remplissent des tonneaux de sarment, y ajoutent du vinaigre, mettent les lames de plomb sur ce sarment, et ferment les tonneaux avec des couvercles. Au bout de quelque temps, ils trouvent les lames de plomb converties en céruse. Dioscoride nous dit que l'on fabriquait la céruse principalement à Rhodes, à Corinthe, à Lacédémone et à Pouzzoles. On en fabriquait du minium par le grillage. D'après Pline, les dames romaines s'en servaient comme de fard (*ad candorem feminarum*). Elle servait aux mêmes usages médicaux que la litharge. Le plomb est un des métaux sur lesquels, au moyen-âge, les alchimistes ont le plus expérimenté, pour trouver la solution si longtemps cherchée, et jamais résolue, c'est-à-dire la découverte de la pierre philosophale. M. Thénard est le premier qui distingua en 1802, l'acétate neutre du sous-acétate.

Les préparations de plomb employées aujourd'hui en pharmacie sont les suivantes : Le massicot, obtenu par l'oxydation du plomb fondu à l'air.

La litharge est fournie par le commerce. Il faut la choisir exempte le plus possible d'oxyde de fer et de cuivre. Elle fait la base : 1° de l'emplâtre simple, que l'on obtient en faisant chauffer en présence de l'eau la litharge, de l'axonge et de l'huile d'olives, jusqu'à ce que le mélange blanchi ait pris une bonne consistance emplastique, c'est-à-dire jusqu'à ce que les acides stéarique, margarique et oléique, des corps gras, se soient combinés avec l'oxyde de plomb, et

que la glycérine ait été éliminée. Autrefois on y faisait entrer des mucilages de fennu-grec, de graine de lin et de racine de guimauve. 2° De longuent de la mère, que l'on obtient, en faisant chauffer les corps gras qui y entrent, jusqu'à ce qu'ils commencent à fumer, c'est-à-dire jusqu'à ce que la glycérine en partie détruite, ait mis en liberté les acides gras. On y ajoute, en la faisant tomber à travers un tamis, la litharge finement pulvérisée, et on continue à chauffer jusqu'à ce que la masse ait pris une couleur brun foncé; on y ajoute alors la cire et la poix noire.

Le minium est une combinaison de protoxyde et de peroxyde de plomb, mélangée avec plus ou moins de protoxyde libre. On l'obtient dans les arts en exposant le protoxyde finement pulvérisé, dans des fours, au contact de l'air, à une température de 300°. Il est souvent falsifié avec de la brique pilée; on la reconnaît en le traitant par une dissolution d'acétate neutre de plomb, qui dissout le protoxyde et ne doit laisser que l'oxyde pur. Le minium entre dans quelques pommades et emplâtres, par exemple, dans l'emplâtre de Nuremberg.

Le carbonate de plomb du commerce est une combinaison de carbonate et de d'hydrate d'oxyde de plomb; il n'est employé qu'à l'extérieur. Il entre dans la préparation de l'emplâtre de céruse, et fait la base de la pommade de Rhazis.

Acétates de plomb neutre et basique. — Le premier est fourni assez pur par le commerce. On obtient le second en faisant bouillir une dissolution d'acétate neutre avec de la litharge : il se forme de l'acétate sesqui-basique qui constitue l'extrait de saturne, et il reste ordinairement un dépôt blanc qui est un mélange de carbonate et d'acétate de basique de plomb.

L'iodure de plomb s'obtient en décomposant une dissolution d'acétate de plomb bien neutre par une dissolution d'iodure de potassium, ou mieux d'iodure de fer, parce que ce dernier est dans un état plus constant de saturation; l'iodure de plomb, peu soluble

dans l'eau froide se précipite. On peut l'obtenir cristallisé en le faisant dissoudre dans l'eau bouillante : il cristallise par le refroidissement en paillettes du plus vif éclat.

BISMUTH.

Les minerais de ce métal sont très rares et ne se rencontrent principalement qu'en Allemagne ; ce qui explique en quelque sorte pourquoi les Grecs et les Arabes semblent n'en avoir pas eu connaissance. Les minéralogistes allemands l'avaient cependant distingué à une époque très reculée, et lui avaient donné le nom de *bismuth*.

Agricola, dans son traité qui date de 1520, le décrit déjà comme bien connu en Allemagne, et considéré comme un métal particulier.

Post, dans une dissertation sur le bismuth, publiée en 1739, rend compte de la manière dont ce métal se comporte avec les différents réactifs.

Beccher semble être le premier qui ait fait connaître quelques-unes de ses propriétés les plus remarquables.

Neumann, dans sa *Chimie*, Hellot et Dufay ajoutèrent quelques faits à ceux déjà connus ; mais Geoffroy entreprit le premier une série complète d'expériences sur ce métal, et mourut avant d'avoir achevé son travail.

Pendant assez longtemps on considéra le bismuth comme un alliage ; mais cette opinion tomba peu à peu. C'est Lemery qui, le premier, donna la préparation du magistère de bismuth. Il considérait pourtant le bismuth comme de l'étain artificiel, fabriqué par les Anglais. « Il est certain, dit-il, qu'on fait un fort beau bismuth « avec de l'étain, de l'arsenic, du tartre et du nitre. » Il est probable qu'il prend pour du bismuth l'arséniure d'étain cassant, qui devait résulter de cette préparation.

Quoi qu'il en soit, voici comment il préparait le magistère de bismuth : il faisait dissoudre dans de l'esprit de nitre (acide azotique)

le métal réduit en poudre grossière; il laissait déposer la dissolution, et versait dans la liqueur décantée six livres d'eau de fontaine, dans laquelle il avait fait fondre auparavant une demi-once de sel marin; il lavait le précipité qui se formait, et le faisait sécher. Cette préparation n'était pas employée du temps de Lemery à l'usage interne, on ne s'en servait que sous forme de pommade, et principalement comme cosmétique.

Voici une curieuse expérience qu'il rapporte à propos de cette préparation : « Si l'on écrit, dit-il, sur du papier blanc, avec l'eau qui a servi à la préparation du magistère de bismuth, l'écriture ne paraîtra point; mais si on la frotte légèrement avec du coton imbibé de la décoction des scories du régule d'antimoine, elle paraîtra fort noire. »

L'explication de ce fait est facile à donner : les scories d'antimoine contiennent du sulfure de potassium, qui forme avec le nitrate acide de bismuth existant dans les eaux-mères du sulfure noir.

Comme on le voit, ce mode de préparation du magistère de bismuth ne diffère pas de celui que nous employons aujourd'hui, à part cependant l'addition de sel marin, qui est au moins inutile.

ÉTAIN.

L'étain est un des métaux les plus anciennement connus. Au moins pouvons-nous présumer que l'époque de sa découverte remonte bien haut dans l'antiquité, si nous considérons que ce métal était en usage du temps de Moïse (*Nombres xxxi, 12*). Les Phéniciens, qui le tiraient de l'Espagne et de l'Angleterre, en firent un grand commerce. Cependant il règne assez de confusion chez les auteurs à l'égard des expressions de *stannum*, *plumbum album*, *plumbum argentarium*, *cassiteros*, que l'on traduit généralement par *étain*. On aurait pourtant quelques raisons de penser que ces expressions s'appliquent non-seulement à l'étain, mais aussi à certains alliages où

le zinc domine, comme cela paraît avoir lieu pour le *cassiteros*, avec lequel les Grecs fabriquaient des boucliers et d'autres instruments. D'un autre côté, Strabon remarque que le *cassiteros* est plus fusible que le plomb, propriété qui ne peut s'appliquer ici qu'à l'étain. Pline dit aussi que le véritable plomb blanc se reconnaît en ce que, fondu, il peut être versé sur du papyrus sans le brûler. L'étamage était aussi très anciennement connu. Pline nous dit que l'étain servait à recouvrir des vases de cuivre. C'est aux Gaulois que revient l'honneur de cette belle découverte. On appelait *vasa incocilia* les vases d'étain étamés des Gaulois. Je n'ai trouvé nulle part que les anciens se soient servis de l'étain ou de ses préparations comme médicaments, et même aujourd'hui, son emploi est bien restreint. On n'emploie guère en pharmacie que la poudre d'étain, que l'on prépare, soit en réduisant l'étain en limaille, soit en versant l'étain fondu dans une boîte en bois ou en fer sphérique, dont les parois sont enduits de craie. On remue vivement la boîte fermée entre les mains, jusqu'à ce que l'étain soit solidifié; on passe la poudre qui en résulte dans un tamis de soie très fin. Ou bien encore on triture, dans un mortier de fer chauffé, un mélange fondu d'étain et de sel marin, jusqu'à ce que la masse bien divisée se soit refroidie; on la lave avec de l'eau bouillante, on la fait sécher et on la passe au tamis de soie.

L'oxyde d'étain est le résultat de l'oxydation directe de l'étain fondu à l'air. L'oxyde stannique résulte de l'action de l'acide nitrique sur l'étain. Le persulfure d'étain ou l'or mussif s'obtient en chauffant dans un matras de verre, au bain de sable, et à une chaleur très douce, un mélange intime d'un amalgame d'étain, de fleurs de soufre et de sel ammoniac, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs blanches ni d'acide sulfurique. On laisse refroidir et l'on trouve l'or mussif en écailles jaunes, brillantes et formant la couche supérieure du matras. Le sel ammoniac n'a ici d'autres fonctions que d'empêcher une trop grande élévation de température,

en absorbant, pour se réduire en vapeur, une grande partie de la chaleur produite par la réaction du soufre sur l'étain. L'étain se dissout avec dégagement d'hydrogène dans l'acide chlorhydrique; cette dissolution, évaporée, produit le protochlorure ou sel d'étain. L'hydrogène qui se dégage pendant la dissolution a une odeur fétide : cela tient à ce qu'il contient de l'étain.

Le bichlorure d'étain, découvert par Libavius, s'obtient à l'état anhydre en distillant de l'étain amalgamé avec du sublimé corrosif. On l'obtient à l'état hydraté en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de protochlorure d'étain.

CUIVRE.

Non-seulement le cuivre était connu de toute antiquité, mais encore les Grecs et les Romains savaient faire l'application de ses produits à la médecine. Ainsi ils connaissaient parfaitement l'oxyde de cuivre sous le nom d'écaïlles. On le préparait principalement dans les fabriques de Chypre, en grillant, dans des vases de terre, des morceaux de cuivre. Il était employé en médecine pour l'extirpation des polypes ou d'autres excroissances de la chair (Pline).

Il règne une grande confusion à l'égard des composés cuivreux désignés par les mots *æruqo*, *chalcanthos*, *scolecia*, *misij*, *sory*, *chalcitis*, que les traducteurs rendent d'un commun accord par *verdet* ou *vert-de-gris*.

D'abord, les Romains et les Grecs confondaient le sulfate et les acétates de cuivre. Pline et Dioscoride nous disent que l'*æruqo* se prépare de différentes manières et qu'on l'obtient : 1° en chauffant des clous de cuivre, saupoudrés de soufre, dans un vase de terre, et en exposant le produit à l'humidité; 2° en arrosant de la limaille de cuivre avec du vinaigre, et en la remuant plusieurs fois par jour, jusqu'à ce que tout le cuivre soit dissous (*donec absorbitur*); 3° en couvrant des lames de cuivre de marc de raisin (*vinaceis*), et en

les râclant dix jours après. Or, le premier procédé donne du sulfate, et les deux autres de l'acétate de cuivre. Il est donc évident que les deux sels étaient confondus ensemble sous le nom d'*æ-rugo*.

D'après Pline, on sophistiquait déjà ces produits avec l'*atramentum su'torium* (sulfate de fer), et il donne même deux moyens pour reconnaître cette sophistication. « On la reconnaît, dit-il, si, en mettant l'*æ-rugo* sur une lame de fer rougie au feu, il se couvre de taches rouges (*rubescit*); » ce qui doit nécessairement arriver si le sel de cuivre contient du sulfate de fer. Le second moyen que Pline indique n'est pas moins curieux : il recommande d'appliquer l'*æ-rugo* sur du papyrus qu'on a auparavant laissé macérer dans une infusion de noix de galle : « La fraude est, dit-il, manifeste si le papyrus noircit. » Voici donc le premier papier réactif dont on ait fait mention. L'*æ-rugo* était employé en médecine pour faire des collyres et des emplâtres. Dioscoride en signale déjà la propriété vomitive. Le chalcitis était le sulfure de cuivre naturel; Pline lui attribue à peu près les mêmes propriétés médicamenteuses qu'à l'*æ-rugo* proprement dit. Le *sory* et le *misy* étaient également des sulfates de cuivre plus ou moins impurs, ordinairement mélangés de résines jaunes et de matières odorantes (Diosc.). Le chalcanthe est tantôt du vitriol bleu, tantôt du vitriol vert : dans le premier cas, on l'appelait plus particulièrement *chalcanthe de Chypre*, et dans le second, les Romains l'appelaient *atramentum sutarium*. Le chalcanthe était employé dans un grand nombre de maladies tant à l'intérieur qu'extérieurement.

La pharmacie ne s'enrichit de nouvelles préparations de cuivre que dans les temps modernes. Ainsi Boerhaave introduisit au *xviii^e* siècle la teinture volatile de cuivre. On l'obtient en faisant digérer de la limaille de cuivre avec de l'ammoniaque liquide dans un flacon incomplètement bouché, et remuant de temps en temps en soulevant le bouchon, pour permettre au cuivre de s'oxyder; l'oxyde de cuivre, en se dissolvant dans l'ammoniaque,

forme un liquide d'un beau bleu foncé. Le sulfate de cuivre ammoniacal fut décrit pour la première fois par Weismann, en 1757. Le chlorhydrate de cuivre ammoniacal (eau antimitasmatique) fut introduit dans ces derniers temps par Kœchlin. Nous préparons encore aujourd'hui le verdet à peu près comme du temps de Pline et de Dioscoride. L'acétate neutre de cuivre s'obtient en dissolvant le verdet dans l'acide acétique, et en faisant cristalliser la liqueur filtrée. L'acétate de cuivre, réduit en grande partie par une ébullition prolongée avec du miel, constitue l'onguent *egyptiac*.

FER.

Le fer, qui est certainement le plus utile de tous les métaux et celui dont les minerais sont le plus universellement répandus dans la nature, a été connu plus tard et se travaille moins facilement que l'or, l'argent et le cuivre.

C'est à l'histoire des peuples de l'Orient qu'il faut nous adresser pour y chercher les traces de la découverte de ce métal, comme nous y trouvons l'origine de presque tous les arts et de toutes les sciences. Moïse nous fournit la preuve la plus complète que dès son époque, le fer était déjà connu en Egypte et en Phénicie: il parle en effet des fourneaux pour travailler le fer (Deut. iv, 20), des mines dont on parvenait à l'extraire (Deut. viii, 9); il nous dit qu'on faisait avec ce métal des épées (Nomb. xxv, 16), des couteaux (Lévit. i, 17), des haches (Deut. xviii, 5) et des outils pour tailler la pierre (Deut. xxvii, 5).

Pendant la difficulté de fondre et de travailler le fer faisait que ce métal, quoique connu, était assez rare chez les anciens Grecs et les Romains. Il paraît certain que jusque vers l'an 1,000 avant l'ère chrétienne, tous les instruments qui sont aujourd'hui en fer et en acier étaient fabriqués avec des alliages de cuivre: ainsi l'enclume,

le marteau, les tenailles, étaient en airain, même au temps d'Homère.

Parmi les peuples les plus habiles à travailler le fer, on cite les *Chalybes*, qui habitaient sur les bords du Pont-Euxin. Ne serait-ce pas là l'origine du mot *Chalybs*, qui était l'ancien nom du fer, et qui se perpétue encore avec le tartre, le vin chalybé?

La rouille de fer était, du temps de Pline, employée en médecine, tant extérieurement qu'à l'intérieur; et, ce qu'il y a de plus remarquable, c'est que ce remède était employé à peu près dans les cas où on le prescrit aujourd'hui : ainsi on s'en servait pour arrêter les pertes utérines (*Sistit et sceminarum profluvia*. Pline), et pour guérir la chlorose, maladies pour lesquelles le fer est à peu près un spécifique. On employait aussi de l'eau ferrée, préparée en plongeant dans l'eau un fer incandescent; cette eau était principalement prescrite dans la dysenterie.

L'aimant était connu de toute antiquité; sa propriété d'attirer les métaux, et rend suffisamment compte, et lui faisait attribuer des effets merveilleux. Les anciens en admettaient deux espèces, l'aimant mâle et l'aimant femelle; ce dernier était réputé le plus faible. Enfin, ils en admettaient une troisième espèce, l'aimant hématite, d'une couleur sanguine; mais, dit Pline, il n'a pas la propriété d'attirer le fer. N'est-il pas curieux de voir ce rapprochement auquel aucune analyse n'a conduit? L'hématite, en effet, est un minerai de peroxyde de fer, et l'aimant, une combinaison de proto et de sesqui-oxyde du même métal. Les anciens n'ignoraient pas que l'aimant communique sa propriété à l'acier trempé (*ferrum inficit eadem vi*).

Le sulfate de fer était connu des Romains sous le nom de *atramentum sutorum*.

Les préparations du fer employées dans le commencement du xviii^e siècle sont déjà fort nombreuses. Lémery décrit d'abord le safran de mars, et donne différents procédés pour le préparer.

1° En exposant de la limaille de fer à la rosée; 2° en la laissant rouiller à la pluie; 3° en la calcinant dans un creuset au contact de l'air; 4° en faisant fondre la limaille de fer avec du soufre, et calcinant le sulfure à l'air jusqu'à ce qu'il ait pris une couleur rouge.

Mais il donne la préférence au premier procédé; « car, dit-il, la rosée est remplie d'un dissolvant qui ouvre encore les pores du fer, et qui, s'y étant incorporé, le rend plus actif et plus dissoluble qu'il n'était. »

M. Quévenne, qui a fait tout récemment un travail sur les composés du fer, paraissait disposé à croire que le fer, pendant sa longue exposition à la rosée, pourrait bien attirer de l'iode contenu dans l'air. M. Chatin a mis ce fait hors de doute, en trouvant dans 100 grammes de tournure de fer oxydée à la rosée de $\frac{1}{10}$ à $\frac{1}{8}$ de milligramme d'iode. Cependant M. Quévenne ne pense pas que cette faible quantité d'iode puisse influencer sur les propriétés médicales de cette préparation.

L'éthiops martial fut introduit en 1735 par Lémery, qui le préparait, comme on le fait encore aujourd'hui, en mouillant la limaille de fer avec de l'eau, remuant le mélange plusieurs fois par jour avec une spatule de fer, et y ajoutant un peu d'eau de temps en temps pour tenir la limaille toujours humectée. Après quatre ou cinq jours, il lavait le fer pour en séparer l'oxyde, qu'il recevait sur un filtre et séchait à l'étuve.

La teinture de mars tartarisée était obtenue par Lémery en faisant bouillir, pendant douze heures, de la limaille de fer, du tartre blanc et de l'eau, filtrant et conservant.

L'extrait de mars apéritif était préparé en faisant bouillir de la limaille de fer, de l'eau de miel, du suc de raisins, et du suc de limons dans un pot de fer, filtrant et évaporant le liquide en consistance d'extrait.

L'extrait de mars astringent se faisait de la même manière, en remplaçant les sucs par du gros vin rouge:

Basile Valentin prépara le premier, au xv^e siècle, les fleurs de mars ammoniacales, qu'il obtenait en sublimant l'hématite rouge, pulvérisée avec du sel ammoniac.

Les préparations de fer employées aujourd'hui sont très nombreuses. Je vais rapidement les passer en revue.

Limaille de fer. — On doit la choisir exempte de cuivre, et non rouillée. Si le cuivre y était seulement mélangé, on pourrait en séparer le fer au moyen de l'aimant; mais il faut rejeter la limaille qui contiendrait le cuivre à l'état d'alliage.

Fer réduit par l'hydrogène. — Il s'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sec à travers un tube de fer, rempli de safran de mars et chauffé au rouge naissant.

Colcothar (sesquioxyde de fer). — On le prépare en calcinant au rouge vif dans un creuset couvert du sulfate de fer desséché, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs acides; la masse rouge qui provient de cette calcination est pulvérisée, lavée à plusieurs reprises à l'eau bouillante, séchée et porphyrisée.

Hydrate de sesquioxyde de fer. — Pour obtenir ce médicament, on fait passer le sulfate de protoxyde de fer à l'état de sulfate de sesquioxyde, en chauffant sa dissolution additionnée d'une petite quantité d'acide sulfurique, et y ajoutant peu à peu de l'acide nitrique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes. On décompose alors le sulfate de peroxyde ainsi obtenu par une dissolution de bicarbonate de potasse; l'acide carbonique se dégage, l'acide sulfurique se combine à la potasse, et le peroxyde se dépose en combinaison avec l'eau. On le lave à plusieurs reprises au moyen de l'eau pure et froide, et on le conserve sous forme de bouillie claire dans des vases fermés.

Safran de mars apéritif. — On décompose une dissolution de sulfate de protoxyde de fer par une dissolution de carbonate de soude, on lave le précipité à plusieurs reprises, on le recueille sur

une toile, et on le fait sécher en agitant fréquemment, pour faciliter l'action de l'air par le renouvellement des surfaces. Le précipité qui se forme est blanc : c'est du carbonate de protoxyde de fer ; mais ce sel absorbe l'oxygène de l'air, perd son acide carbonique, devient vert, puis rougeâtre, et après sa dessiccation, il est passé entièrement à l'état de peroxyde de fer. Cependant le safran de mars apéritif fait encore avec les acides une légère effervescence, provenant de ce qu'il contient presque toujours un peu de carbonate de soude, qui n'a pas été enlevé par le lavage ; ou bien encore de ce que tout le carbonate de protoxyde de fer n'a pas été entièrement décomposé.

Safran de mars astringent. — Il s'obtient en calcinant au rouge dans un creuset le safran de mars apéritif.

Ethiops martial. — Outre le procédé de Lémery que j'ai décrit précédemment, il en existe un autre dû à Bouillon-Lagrange. Ce procédé consiste à chauffer doucement jusqu'au rouge un mélange de safran de mars apéritif et de vinaigre ou d'huile ; mais ce procédé ne vaut certainement pas celui de Lémery, parce que l'action désoxydante de l'huile ne s'arrête pas à la production de l'oxyde ferroso-ferrique, et le résidu de la calcination est un mélange de charbon, de fer réduit et d'oxyde de fer.

Protochlorure de fer. — On le prépare en faisant dissoudre de la limaille de fer dans l'acide chlorhydrique jusqu'à refus, filtrant la liqueur, et l'évaporant à siccité aussi rapidement que possible. On peut l'obtenir anhydre en le sublimant dans une cornue : il passe d'abord à la distillation un peu d'eau, de l'acide chlorhydrique et du perchlorure de fer ; puis, en chauffant plus fortement, le protochlorure se sublime sous forme d'écailles blanches. On en faisait autrefois une teinture en le dissolvant dans l'alcool.

Perchlorure de fer. — On l'obtient en faisant dissoudre à chaud, dans l'acide chlorhydrique, la pierre hématite finement pulvérisée,

filtrant la liqueur et l'évaporant à siccité dans une capsule de porcelaine. On le prépare encore en faisant arriver un courant de chlore sec sur des rognures de fer renfermées dans un tube de verre luté, et chauffé au-dessous du rouge : le chlore fait d'abord passer le fer à l'état de protochlorure ; mais comme ce produit est peu volatil, il reste exposé à l'action du chlore, qui le transforme en perchlorure beaucoup plus volatil, lequel vient se condenser dans la partie froide du tube, en dehors du fourneau. On fait une teinture alcoolique de perchlorure de fer : dissous dans l'éther alcoolisé, il constitue la teinture de Bestuchef ; jaune quand elle vient d'être préparée, cette teinture, exposée au soleil, se décolore : cet effet est dû à l'action réductive que l'éther exerce sur le perchlorure de fer, qui est changé en protochlorure, en même temps qu'il se forme un peu d'éther chlorhydrique : en cet état c'est la teinture blanche de Bestuchef. Mais peu à peu, si le flacon est mal bouché, il se forme du peroxyde de fer qui se dépose ; le protochlorure de fer passe de nouveau à l'état de perchlorure, et la teinture reprend sa couleur jaune.

Sulfate de protoxyde de fer. — Celui que le commerce nous donne est toujours impur ; pour le purifier, on le fait dissoudre dans l'eau, on y ajoute de la limaille de fer avec un peu d'acide sulfurique, et l'on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène ; le fer précipite le cuivre que le sulfate du commerce contient presque toujours, et l'hydrogène qui se dégage réduit le peroxyde de fer à l'état de protoxyde ; on filtre bouillant, et l'on fait cristalliser dans un flacon bouché.

Carbonate de protoxyde de fer. — Ce sel, comme nous l'avons vu, attire si facilement l'oxygène de l'air, qu'on ne peut l'obtenir à l'état de pureté ; mais si la décomposition du sulfate de fer par le carbonate de soude a lieu dans des flacons bouchés, au sein de l'eau sucrée bouillante ; si, de plus, on exprime le précipité dans des toiles

imprégnées de sirop de sucre, et que l'on y ajoute du miel ; enfin, qu'on évapore en consistance pilulaire, la suroxydation du fer n'a presque plus lieu : le produit ainsi obtenu est connu sous le nom de *masse pilulaire de Vallet*.

Iodure de fer. — Le fer et l'iode se combinent facilement en présence de l'eau ; la liqueur, filtrée et évaporée rapidement à siccité, donne l'iodure de fer ; la dissolution non évaporée, ajoutée à du sirop simple, constitue le sirop d'iodure de fer.

Tartrate de potasse de fer. — Il s'obtient en faisant dissoudre à chaud, dans une dissolution de crème de tartre, de l'hydrate de peroxyde de fer, jusqu'à ce qu'il refuse de s'y dissoudre : on filtre et l'on évapore à une douce chaleur.

Nous préparons de la même manière que Lemery la *teinture de mars tartarisée* ; seulement nous y ajoutons de l'alcool pour sa conservation.

En évaporant à siccité du tartrate neutre de potasse dissous dans la teinture de mars tartarisée, on a le *tartre martial soluble* ; l'*extrait de mars* s'obtient par l'évaporation en consistance d'extrait de la teinture de mars tartarisée.

Les boules de mars ou de Nancy sont encore un tartrate de potasse et de fer, mélangé de tartrate de fer et des parties extractives des espèces vulnérables. On les prépare en faisant d'abord bouillir de la linaille de fer dans une décoction d'espèces vulnérables, et évaporant le tout à siccité ; puis on ajoute le produit desséché à une nouvelle décoction d'espèces, dans laquelle on a mis une certaine quantité de tartre brut ; on évapore le tout dans une bassine de fonte en consistance de pâte ferme, et l'on abandonne la matière à elle-même pendant un mois. Au bout de ce temps, on fait une nouvelle décoction d'espèces vulnérables, à laquelle on ajoute le produit précédent avec une seconde quantité de tartre brut ; on évapore le tout jusqu'à ce que la masse puisse se durcir par refroidissement, et on la roule alors en boules de la grosseur voulue.

Citrate de fer et d'ammoniaque. — Ce sel double s'obtient en saturant par de l'oxyde de fer hydraté et humide de l'acide citrique, auquel on ajoute d'abord une petite quantité d'ammoniaque; quand la liqueur est saturée, on la filtre, on l'évapore en consistance de sirop, et on la met à l'étuve après l'avoir préalablement étendue en couches minces sur des plaques de verre ou de porcelaine.

Acétate de fer. — Il provient de la saturation de l'acide acétique faibli au moyen de l'oxyde de fer en gelée, et de l'évaporation de la liqueur jusqu'à siccité, si on veut l'avoir solide; dans l'autre cas, on a l'acétate de fer liquide.

Lactate de fer. — Ce sel, introduit dans la thérapeutique par MM. Gélis et Conté, se prépare par double composition : on fait dissoudre, au moyen de la chaleur, du tartrate de chaux dans l'eau distillée, et l'on verse dans la liqueur bouillante du sulfate de fer cristallisé : on obtient ainsi un dépôt abondant de sulfate de chaux que l'on sépare sur une toile, et le lactate de fer cristallise par refroidissement dans la liqueur claire.

Parmi les minerais de fer, il en est peu qui offrent une application directe à la pharmacie, dans l'état où la nature nous les offre. Nous avons déjà vu que l'*hématite rouge* pouvait servir à préparer les persels de fer. Le *bol d'Arménie*, terre argileuse colorée par de l'hydrate de peroxyde de fer, entre dans l'électuaire diascordium et la confection d'hyacinthes, après avoir été purifié par lévigation.

Dans les arts, le *sulfure de fer* sert à la préparation en grand du sulfate de fer. Pour cela, on expose le sulfure, ou les schistes qui le contiennent, sous des hangars, en ayant soin d'humecter la masse et de la retourner souvent pour en renouveler les surfaces. Par ce moyen, l'oxygène de l'air forme de l'acide sulfurique avec le soufre, de l'oxyde de fer avec le fer; mais comme l'acide sulfurique formé est plus que suffisant pour saturer l'oxyde de fer, il se forme en outre, avec l'alumine, des schistes argileux, du sulfate d'alu-

mine. On lessive la masse, on évapore la liqueur claire et on la fait cristalliser : le sulfate de fer se dépose, le sulfate d'alumine reste dans les eaux-mère, et, en y ajoutant du sulfate de potasse ou d'ammoniaque, on obtient l'alun.

ZINC.

Quoique le zinc ne soit connu en Europe, à l'état métallique, que depuis la moitié du siècle dernier, les Grecs et les Romains le connaissaient déjà à l'état d'alliage avec le cuivre. Ils connaissaient et employaient comme médicaments la cadmie et la calamine, qu'ils appelaient cadmie naturelle.

« La cadmie, dit Dioscoride (*Mat. med.*, lib. v, c. 84), est un produit qui se sublime par l'action du soufflet et de la flamme, et qui, en raison de sa légèreté, s'attache aux parois des fourneaux. Celle qui se trouve à l'ouverture supérieure de la cheminée s'appelle capnitis (de *capnos*, vapeur), à cause de sa légèreté; celle qui est attachée à la partie moyenne de la cheminée s'appelle botrytis (de *botrus*, grappe), pour rappeler la forme sous laquelle elle se présente. Elle est plus lourde que la précédente et plus légère que la troisième, nommée plakitis (de *plax*, croûte), qui adhère aux parois plus inférieures de la cheminée : c'est un corps poreux comme la pierre ponce. » Ces distinctions, fondées en réalité, mais que nous trouverions aujourd'hui un peu minutieuses, paraissaient anciennement très importantes. Ainsi, la cadmie botrytis était uniquement réservée pour le traitement des maladies des yeux; l'espèce appelée plakitis était exclusivement employée contre les maladies de la peau et comme un moyen de faciliter la cicatrisation des plaies.

Dioscoride, Galien, etc., citent ensuite le pompholyx, qu'ils préconisent pour la préparation des emplâtres siccatifs. Voici quelle était sa préparation. On construisait deux petites chambres superposées : dans le milieu de celle d'en bas était placé le fourneau, dont

la bouche allait se rendre dans la chambre supérieure. Selon Galien, cette chambre avait le plafond voûté, et une petite fenêtre que l'on tenait fermée pendant la préparation du pompholyx. Quand le feu était bien allumé et le fourneau bien chaud, on y jetait, par la petite fenêtre pratiquée dans la chambre supérieure, du cuivre jaune qui, par l'action du feu, répandait d'épaisses fumées blanches. Ces fumées venaient se condenser sur les parois et la voûte de la chambre, sous forme de petits flocons doux au toucher, auxquels on donnait le nom de pompholyx, et plus tard celui de *lana philosophorum*. Les flocons qui retombaient sur le plancher inférieur constituaient le spodium des anciens (*spodos*, cendre) (Pline, xxxiv, 43). Le pompholyx et le spodium ne sont donc autre chose que le résultat de la combustion du zinc au contact de l'air. Evidemment les anciens auraient découvert le zinc distillé, s'ils avaient fait l'opération précédente à l'abri du contact de l'air.

Le sulfate de zinc était connu dès le xiv^e siècle. Brandt, en 1735, découvrit sa composition. C'est Paracelse le premier qui fait mention du zinc métallique. « On trouve, dit-il, en Carinthie, le zinc, qui est un singulier métal, plus étrange que les autres métaux. » Henkel, en 1724, indiqua une méthode pour l'extraire de ses mines, et Swab l'obtint en 1742 par distillation.

Les préparations du zinc usitées aujourd'hui sont :

1° L'oxyde de zinc. On l'obtient en chauffant le zinc, dans un creuset imparfaitement couvert, jusqu'au rouge blanc. Le zinc se volatilise et sa vapeur brûle avec une flamme éclatante; l'oxyde, n'étant pas volatil, reste dans la partie supérieure du creuset, d'où on le retire de temps en temps.

Cet oxyde, quoique obtenu d'une manière plus simple, ne diffère pas du pompholyx des anciens. On le prépare encore par la calcination de l'hydro-carbonate obtenu par double décomposition du sulfate de zinc par un carbonate alcalin.

2° Le chlorure ou beurre de zinc. Il s'obtient en dissolvant le zinc

dans l'acide chlorhydrique, précipitant le fer, qu'on a fait passer à l'état de perchlorure au moyen d'un courant de chlore, par de l'oxyde de zinc hydraté, filtrant et évaporant à siccité.

3° Le sulfate de zinc fourni par le commerce. Mais il faut le purifier du sulfate de fer qu'il contient presque toujours. A cet effet, on le fait dissoudre dans l'eau, on chauffe jusqu'à ébullition, et on y ajoute une petite quantité d'acide nitrique pour peroxider le fer, que l'on précipite ensuite par de l'oxyde de zinc hydraté, on filtre et on fait cristalliser.

4° L'acétate de zinc. On le prépare en faisant dissoudre l'hydrocarbonate de zinc dans l'acide acétique, filtrant et faisant cristalliser.

ALUMINIUM.

Le composé d'alumine le plus anciennement connu est l'alun. Les Romains s'en servaient pour les mêmes usages que nous : dans les arts, pour la préparation des laines, des cuirs ; en médecine, pour arrêter les hémorrhagies, pour toucher les ulcères de la bouche, pour nettoyer les plaies de mauvaise nature, etc. Ils admettaient plusieurs sortes d'alun suivant les localités d'où on le retirait ; c'est ainsi qu'ils distinguaient les aluns de Chypre, d'Arménie, de Macédoine, d'Égypte et de Sardaigne. Ils parlent aussi de l'alun schisteux et plumeux ; ce dernier n'était probablement autre chose que l'asbeste. « Ce qui caractérise les aluns, dit Pline, c'est l'astringence. » Aussi, les Grecs donnaient le nom de *stypteria* à l'alun, d'où dérive en français le nom de *styptique*, appliqué à toute substance d'un goût acerbe et astringent. Dans un traité intitulé *De metallicis*, publié en 1539, Césalpin donne la manière d'extraire l'alun d'un minéral (l'alunite) qui se rencontre près de Tolfa, sur le territoire de Rome. Voici son procédé, encore usité aujourd'hui : « Après avoir calciné le minéral dans un fourneau, on l'arrose d'eau pendant plusieurs jours, puis on le fait bouillir dans

l'eau; enfin, ayant séparé les immondices, on concentre les eaux dans des chaudières. C'est ainsi que se forment les cristaux transparents et anguleux. » Stahl avait considéré l'alun comme un composé de chaux et d'acide vitriolique. Mais c'est Margraff qui a déterminé sa véritable nature. Il dit que, pour obtenir des cristaux d'alun véritable, il faut faire bouillir de l'argile avec de l'huile de vitriol, et ajouter à la dissolution filtrée un peu de lessive d'alcali fixe (carbonate de potasse), que l'on peut aussi remplacer par de l'alcali volatil (ammoniaque). Il fait encore la remarque que l'alun contient toujours des particules ferrugineuses dont il est difficile de le débarrasser. L'alun que le commerce nous fournit est une combinaison de sulfate d'alumine et de sulfate de potasse ou de sulfate d'ammoniaque. Il est à remarquer que presque tout l'alun employé aujourd'hui à Paris est un alun ammoniacal. Il est bon de le purifier par une cristallisation avant de l'employer aux usages pharmaceutiques. En le privant de son eau de cristallisation, on obtient l'alun calciné. Pour le préparer, l'alun, grossièrement pulvérisé, est chauffé très modérément dans un pot de terre d'une assez grande dimension par rapport à l'alun employé : l'alun fond dans son eau de cristallisation; la vapeur d'eau qui se dégage fait boursoufler, considérablement la matière qui reste à la fin de l'opération sous la forme d'une masse blanche, légère et très poreuse. L'alun calciné doit se dissoudre complètement dans l'eau, quoique la dissolution ne se fasse qu'après un contact assez prolongé. Si on chauffait trop, l'acide sulfurique du sulfate d'alumine serait éliminé, et il resterait un sous-sulfate de potasse et d'alumine complètement insoluble dans l'eau. Une plus forte chaleur pourrait même faire dégager tout l'acide sulfurique, et il ne resterait plus qu'une combinaison de potasse et d'alumine. L'alun entre encore dans la composition de la pierre divine.

MAGNÉSIUM.

Pendant longtemps la magnésie et ses composés avaient été confondus avec la chaux. Ce n'est que vers la fin du ^{xvii}^e siècle que Fréd. Hoffmann distingua le sulfate de magnésie du sulfate de chaux. « Le premier, dit-il, est très soluble dans l'eau, et la solution a une saveur amère, tandis que le second, très peu soluble, n'est nullement amer, et n'a presque pas de saveur. » Mais c'est Black, en 1754, qui a reconnu presque toutes les propriétés de la magnésie et de ses sels : il prépara le carbonate de magnésie en décomposant le sulfate par le carbonate de potasse ; il constata que ce carbonate calciné avait considérablement perdu de son poids, et ne possédait plus la propriété de faire effervescence avec les acides ; c'est même cette dernière propriété qui le mit sur la voie de la découverte de l'acide carbonique.

Un peu plus tard, Bergmann décrit les principaux sels magnésiens, qu'il distingue parfaitement des sels de chaux correspondants ; il constate que le muriate de magnésie laisse échapper son acide par la calcination, tandis qu'il n'en est pas de même du muriate de chaux ; que l'acétate de magnésie cristallisait difficilement, tandis que l'acétate de chaux donnait une belle cristallisation ; que la magnésie n'est pas précipitée de ses sels par l'acide vitriolique, tandis que la chaux est entraînée sous forme de sélénite (sulfate de chaux), etc.

Le sulfate de magnésie actuellement dans le commerce provient de trois sources différentes. 1° On l'obtient par l'évaporation des eaux qui le contiennent naturellement : telles sont celles de Sedlitz, de Seidschutz, d'Egra et de Pullna, en Bohême, et celle d'Epsom en Angleterre ; 2° en exposant les schistes argileux et pyriteux à l'air pendant un temps plus ou moins long, et les arrosant de temps en temps. Peu à peu le sulfure de fer attire l'oxygène de

l'air ; il se forme de l'oxyde de fer et de l'acide sulfurique, qui se porte de préférence sur la magnésie ; il se forme du sulfate de magnésie et un peu de sulfate de fer. Alors on lessive la matière et on ajoute à la solution un peu de lait de chaux, qui précipite l'oxyde de fer, en même temps que le sulfate de chaux se dépose en majeure partie; on décante, on évapore et on fait cristalliser. Le sel redissous et cristallisé de nouveau est assez pur. 3° Il existe dans la nature, en assez grande abondance, une roche, un carbonate double de chaux et de magnésie, la *dolomie*, dont on se sert pour la préparation du sulfate de magnésie. On traite cette dolomie par l'acide sulfurique. Il se forme du sulfate de chaux et du sulfate de magnésie : le premier, à cause de son peu de solubilité, se dépose presque complètement; on le sépare très facilement du sulfate de magnésie, qui reste dissous dans l'eau ; on évapore et on fait cristalliser.

L'eau de la mer contient, outre le chlorure de sodium, de grandes quantités de chlorure de magnésium ; on est parvenu dans ces derniers temps à extraire des eaux-mères qui ont fourni le sel marin, entre autres produits, du sulfate de magnésie. Ces eaux-mères contiennent : 1° un mélange de sulfate de magnésie et de sel marin ; 2° du sulfate double de potasse et de magnésie ; 3° un chlorure double de potassium et de magnésium. On obtient principalement du sulfate de magnésie de ces eaux-mères, en les évaporant à une température qui ne doit pas dépasser 30°. Si on dépassait cette température, il s'y formerait un sulfate double de potasse et de magnésie.

Le sulfate de magnésie sert en pharmacie pour faire l'eau de Sedlitz artificielle, à préparer par double décomposition avec le carbonate de soude l'hydrocarbonate de magnésie. Avec ce dernier, on prépare la magnésie calcinée. Pour l'obtenir, on calcine dans un pot de terre non vernissé de l'hydrocarbonate de magnésie réduit en poudre, et fortement tassé dans le pot; on l'expose à la chaleur

rouge pendant deux heures dans un fourneau à réverbère. La magnésie calcinée ne doit plus faire effervescence avec les acides.

La limonade citro-magnésienne est une dissolution de magnésie ou de carbonate de magnésie dans un léger excès d'acide citrique, sucrée et aromatisée au citron.

CALCIUM.

Les magnifiques débris des monuments grecs et romains attestent encore aujourd'hui l'emploi que les anciens savaient faire des pierres calcaires, et surtout du marbre, dont ils connaissaient un grand nombre de variétés. La craie, tirée primitivement de l'île de Crète, était employée par les médecins grecs et romains, pour modérer les sueurs excessives, et dans les traitements des maladies de la peau.

On connaissait très bien l'effervescence produite par le contact du vinaigre avec les pierres calcaires, et l'on savait faire de la chaux caustique par la calcination des pierres étésienne, thébaique, tenarienne, pœnique, qui n'étaient rien autre chose que des variétés de marbre.

Ainsi, Pline dit (*Hist. nat.*, xxxv, 23) : « C'est un sujet d'admiration de voir la chaux brûlée s'échauffer d'elle-même lorsqu'on y verse de l'eau. »

Dans le moyen-âge, jusqu'au commencement de notre siècle, on donnait le nom de chaux à tous les oxydes métalliques : ainsi, il y avait la chaux de plomb, d'antimoine, de bismuth, etc. On distinguait cependant la chaux proprement dite ; mais on confondait sous ce nom le sulfate et le carbonate de chaux, le sulfate de baryte et beaucoup d'autres minéraux. Ainsi Lemery dit que le plâtre est une chaux imparfaite, parce qu'il ne développe pas autant de chaleur par son mélange avec de l'eau que la chaux brûlée.

Quoique depuis longtemps on sût faire de la chaux caustique,

on ne se rendait pas compte de ce qui se passait pendant la calcination ; c'est Black le premier qui en a donné, en 1755, une explication satisfaisante.

On emploie aujourd'hui en pharmacie le carbonate de chaux à l'état de craie ou de marbre. La craie que l'on trouve dans la nature n'a besoin que d'une purification mécanique, la dilatation, pour être employée.

Le marbre et la craie peuvent servir à la préparation de l'acide carbonique. Il faut remarquer seulement qu'il faut traiter le marbre par l'acide chlorhydrique, et non par l'acide sulfurique ; car le sulfate de chaux qui se formerait dans ce dernier cas, et qui resterait adhérent à la surface du marbre, empêcherait bientôt l'acide sulfurique de le pénétrer. La craie est assez poreuse pour que l'on puisse employer l'un ou l'autre acide.

Avec du marbre blanc on prépare dans les laboratoires de la chaux caustique pure : pour l'obtenir, on calcine, dans un creuset au rouge blanc et pendant assez longtemps, le marbre blanc concassé. Par l'action de la chaleur, l'acide carbonique se dégage et la chaux reste pure. On a remarqué qu'il fallait une chaleur bien plus intense pour expulser l'acide carbonique de la chaux, en opérant dans un creuset, que dans un four à chaux. Ceci tient probablement à ce que la vapeur d'eau qui se dégage du combustible aide à entraîner l'acide carbonique.

La chaux caustique sert, dans la préparation de l'ammoniaque liquide, à décomposer le chlorhydrate d'ammoniaque. La grande quantité de chaleur dégagée par l'hydratation de la chaux a pour cause, d'abord la grande énergie avec laquelle ces deux corps se combinent, et aussi la chaleur latente qui devient libre quand l'eau liquide forme une combinaison solide avec la chaux. L'eau de chaux se prépare en mêlant de l'hydrate de chaux avec de l'eau distillée : on laisse déposer et l'on décante l'eau claire. L'eau dissout environ un millième de son poids d'oxyde de calcium. Si on voulait se servir

de la chaux des fours à chaux, il faudrait rejeter la première eau, parce que cette chaux, en contact, dans les fours, avec les cendres du bois, en retient un peu, et au contact de l'eau le carbonate de potasse de ces cendres forme de la potasse caustique qu'un premier lavage entraîne. Du sublimé corrosif décomposé par l'eau de chaux constitue l'eau phagédénique. On obtient le chlorure de calcium en traitant le carbonate de chaux par l'acide chlorhydrique, filtrant et évaporant à siccité. Si on veut l'avoir cristallisé, on évapore jusqu'à 40° ; on verse la solution chaude dans un flacon que l'on bouche : le sel cristallise par refroidissement. Pour l'avoir fondu, on chauffe le sel desséché dans un creuset jusqu'à la fusion tranquille, et l'on coule sur un marbre. Toutes ces préparations doivent être enfermées dans des flacons bien bouchés.

On prépare l'hypochlorite de chaux en exposant à l'action du chlore gazeux de la chaux hydratée en poudre fine.

On étend la chaux en couches minces sur des tablettes ; ces tablettes sont disposées dans une petite chambre l'une au-dessus de l'autre, de manière à laisser un petit intervalle entre elles. On fait arriver le chlore, très lentement, par la partie supérieure de la chambre : l'opération est terminée quand le gaz sort par une petite ouverture pratiquée à la partie inférieure. Il se forme dans cette opération de l'hypochlorite de chaux et du chlorure de calcium. La chaux est employée encore dans la préparation de la potasse et de la soude caustique. Je ferai seulement remarquer que la chaux s'empare de l'acide carbonique des alcalis, seulement quand ces derniers sont dissous dans une quantité d'eau suffisante ; dans une dissolution très concentrée, les alcalis caustiques enlèvent, au contraire, l'acide carbonique au carbonate de chaux.

BARIUM.

Les minéraux de baryte ont été confondus avec la chaux jusqu'à ce que Scheele eût isolé la baryte, et décrit tous ses caractères particuliers. C'est Scheele aussi qui, le premier, en a préparé les principaux sels. Jusqu'à présent il n'y a qu'un seul composé de barium usité en pharmacie : c'est le chlorure. On le prépare en décomposant d'abord le sulfate de baryte par le charbon. Le sulfate et le charbon, finement pulvérisés, sont mêlés et tassés fortement dans un creuset; on recouvre le mélange avec du charbon en poudre, et on fixe le couvercle avec de l'argile; ce creuset est soumis ensuite à une forte chaleur rouge pendant deux heures. Dans cette opération, le charbon s'empare de l'oxygène, de la baryte et de l'acide sulfurique, et forme de l'acide carbonique qui se dégage, et le sulfate de baryte est réduit à l'état de sulfure de barium.

Après le refroidissement du creuset, on fait dissoudre le sulfure dans l'eau, et on le décompose par de l'acide chlorhydrique, en ayant soin de faire cette décomposition en plein air, ou d'allumer l'acide sulfhydrique à mesure qu'il se dégage : la dissolution filtrée est évaporée en siccité, reprise par l'eau, et le fer qu'elle peut contenir précipité avec un peu de sulfure de barium qu'on a mis de côté pour cet usage. La liqueur filtrée de nouveau, on la fait concentrer par une évaporation lente, puis cristalliser. On prépare de la même manière le nitrate de baryte, en substituant l'acide nitrique à l'acide chlorhydrique. Par la calcination du nitrate de baryte, on obtient la baryte caustique, laquelle, dissoute dans l'eau distillée, constitue l'eau de baryte. L'oxyde de barium, chauffé à 300° en présence de l'oxygène ou de l'air, forme le bi-oxyde de barium, lequel, chauffé à une température plus élevée, laisse dégager une proportion d'oxygène et redevient protoxide. On a utilisé, dans ces derniers temps, cette propriété de la baryte, pour se procurer de l'oxygène en

grande quantité et à bon marché. Le bi-oxyde de barium sert à la préparation de l'eau oxygénée.

SODIUM.

CHLORURE DE SODIUM.

Tout le monde connaît l'usage qu'on a fait en tout temps du sel marin ; *nil sale et solo utilis* est un vieux proverbe que personne n'osera contredire. Le sel, une des substances les plus nécessaires à la vie de l'homme, est aussi celle que la nature nous a donnée en plus grande abondance et sans beaucoup de frais. La mer en contient des provisions inépuisables ; les Romains savaient très bien l'en extraire. « On fait arriver, dit Pline, l'eau de la mer au moyen de canaux et d'écluses dans des étangs (*stagna*), où elle s'évapore spontanément par la chaleur du soleil, et laisse le sel sous forme de dépôt. » Nous reconnaissons parfaitement dans cette opération notre système des marais salants. Les Romains connaissaient également le sel gemme ; on en exploitait des mines en Cappadoce, à Agrigente, à Tragasée et à Oromène. Pline savait faire la distinction du sel gemme et du sel ordinaire. Le premier, d'après lui, ne décrépite pas au feu. Ceci est vrai ; car il ne contient pas d'eau interposée entre ses cristaux ; mais, dit-il, il saute hors de l'eau (*ex aqua exsilit*). Pline ne voudrait-il pas parler ici de la propriété que présentent certains cristaux de sel gemme, de contenir, enfermées dans leur intérieur, des bulles d'air sous une grande pression ? En effet, si on met ces cristaux dans l'eau, sitôt que la couche qui emprisonne cet air comprimé devient, par la dissolution des couches extérieures, assez mince pour ne plus pouvoir résister à la pression intérieure, les cristaux éclatent avec une petite explosion, et peuvent bien être projetés hors de l'eau. Indépendamment de son usage culinaire, le sel était employé pour conserver les viandes et les poissons, et dans un grand nombre de maladies (Pline).

La préparation de l'acide chlorhydrique ne date que du moyen-âge. C'est Basile Valentin qui le premier en a donné la description. Il le préparait sous le nom d'esprit de sel en distillant ensemble du sulfate de fer et du sel marin pulvérisé. L'acide sulfurique, devenant libre à une haute température, réagit sur le chlorure de sodium, c'est-à-dire que, par la décomposition de l'eau, il se forme de l'acide chlorhydrique et du sulfate de soude. Lemery préparait l'esprit de sel (acide chlorhydrique) en faisant une pâte avec de l'argile détrempée et du sel marin pulvérisé : cette pâte était roulée en boulettes et desséchée au soleil ; il en remplissait une cornue de grès qui communiquait avec un récipient, et il chauffait graduellement jusqu'à la plus forte chaleur qu'il pût produire. Sous l'influence de cette haute température, l'eau de l'argile était décomposée : il se formait du silicate de soude et de l'acide chlorhydrique qui se dissolvait en partie dans l'eau que l'argile, desséchée seulement au soleil, contenait encore en assez grande quantité. Par la digestion d'un mélange de ce produit avec de l'alcool, Lemery préparait de l'esprit de sel dulcifié.

En pharmacie on fait subir au sel marin une opération préliminaire, avant de le faire servir à certaines préparations : je veux parler de la décrépitation. Pour l'opérer, on met le sel marin dans une marmite de fonte bien propre, et l'on chauffe peu à peu au rouge : les cristaux éclatent avec un certain bruit par la volatilisation d'une petite quantité d'eau interposée ; pendant tout le temps de l'opération, on remue le sel avec une spatule en fer ; on s'arrête quand on n'entend plus aucun bruit. Indépendamment de l'eau qui se volatilise, la chaleur a pour effet de décomposer une petite quantité de chlorure de magnésium qui adhère aux cristaux, et surtout de détruire les matières organiques qui les salissent. En faisant redissoudre le sel décrépité dans l'eau, filtrant et faisant cristalliser, on obtient le sel marin purifié. La cristallisation doit se faire, non pas en laissant refroidir la liqueur, mais en laissant la bassine sur

le feu, et retirant le sel à mesure qu'il se dépose ; car la solubilité du sel est presque aussi grande à froid qu'à chaud, et les autres sels, dont la solubilité est généralement plus grande à chaud qu'à froid, restent dans la liqueur. C'est sur cette propriété du sel marin qu'est basée sa séparation d'avec le nitrate de potasse dans la fabrication du sel de nitre. L'acide chlorhydrique n'est employé, en pharmacie, qu'en dissolution dans l'eau. Pour le préparer, on décompose le chlorure de sodium décrépité par de l'acide sulfurique. La cornue dans laquelle se passe la réaction communique, à l'aide de tubes de verre recourbés, avec une série de flacons de Wouff, dont le premier ne contient qu'une très petite quantité d'eau destinée à laver le gaz ; les suivants en sont à peu près remplis à moitié. Il faut avoir soin que les tubes qui amènent le gaz ne plongent que d'une très petite quantité dans l'eau. Chaque flacon doit être muni d'un tube de sûreté. Le mélange d'acide chlorhydrique avec l'acide nitrique constitue l'eau régale. L'eau régale peut être considérée comme un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique, de chlore libre et de deux acides complexes : l'un, l'acide hypochloro-azotique, et l'autre, l'acide chloro-azoteux. Dans son action sur un métal, l'eau régale agit comme une dissolution de chlore, avec cette différence que le chlore absorbé est immédiatement remplacé. Le sel marin sert encore à la préparation du chlore. Pour l'obtenir, on décompose le sel marin par l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, il se forme du sulfate de soude, du sulfate de protoxyde de manganèse et du chlore qui se dégage.

Une des applications du chlorure de sodium qui a reçu une immense importance aujourd'hui, c'est la fabrication de la soude artificielle. Le natron, que l'on extrayait des lacs de l'Égypte, était parfaitement connu des anciens ; seulement, ils confondaient sous ce nom de *natrum* ou de *nitrum*, le carbonate de soude véritable, le nitrate et le carbonate de potasse, le borax, etc. Ce n'est que dans le XVIII^e siècle que Margraff fit voir que la base du sel marin

était un alcali particulier, et non pas une terre alcaline, comme on l'avait cru jusqu'alors. C'est lui qui le premier retira du carbonate de soude du sel marin ; sa manière d'opérer mérite d'être citée. Il traitait dans une cornue, et à plusieurs reprises le sel marin par l'acide nitrique, et distillait chaque fois le mélange d'acide nitrique et chlorhydrique qui devait se produire ; puis il faisait déflager le nitrate de soude obtenu, avec de la poudre de charbon. Ayant obtenu de cette manière du carbonate de soude, il en décrit parfaitement les caractères qui le distinguent du carbonate de potasse. Pendant longtemps, toute la soude employée était extraite des varechs, des salsola, etc. Aujourd'hui que la consommation de la soude a augmenté dans des proportions énormes, la majeure partie provient de la transformation artificielle du sel marin. On obtient la soude artificielle en transformant d'abord le sel marin en sulfate de soude : ce dernier sel est calciné dans des fours avec du charbon en poudre et du carbonate de chaux ; le résultat définitif de cette calcination est un mélange de carbonate de soude et de sulfure de calcium. En traitant ce mélange par l'eau, on ne dissout presque que le carbonate de soude, le sulfure de calcium étant très peu soluble dans l'eau. Par une suffisante exposition de la distillation à l'air, la petite quantité de sulfure de calcium qui se trouve dissoute attire l'oxygène de l'air, se change en sulfate de chaux, et par suite, par double décomposition, il se forme du sulfate de soude et du carbonate de chaux qui se précipite. Le carbonate de soude du commerce doit être purifié par la cristallisation avant son emploi en pharmacie. Il sert à la préparation de la soude caustique, que l'on obtient par la décomposition d'une dissolution bouillante de huit parties d'eau pour une de carbonate de soude, au moyen d'un lait de chaux. La solution de soude caustique séparée par la filtration du carbonate de chaux qui s'est formé, et concentrée par l'évaporation, constitue la lessive des savonniers, avec laquelle on prépare, en pharmacie, les savons amygdalin et animal. Par l'évaporation à siccité et fusion du résidu

on a -

dans une bassine d'argent, on obtient la soude caustique solide, que l'on peut purifier par la dissolution dans l'alcool, qui ne dissout que la soude et laisse les autres sels qui pourraient l'accompagner. Par la distillation de l'alcool, l'évaporation et la fusion du résidu dans une bassine d'argent, on obtient la soude caustique à l'alcool. Le carbonate de soude sert, en outre, à la préparation du bicarbonate, du phosphate de soude, du sel de seignette et d'autres sels à base de soude.

BORAX.

Les Grecs et les Romains connaissaient le borax : ils le désignèrent sous le nom de *chrysocalle* (soudure de l'or). Plus tard le nom de *baurach* était donné indifféremment par les Arabes au borax et au sel de nitre. Enfin quand on parvint à distinguer un peu les produits minéraux, le nom de *baurach*, transformé en *borach*, *borax*, resta exclusivement à un sel que l'on tirait primitivement du Thibet et de l'Inde. Mais pendant longtemps encore sa composition, sa constitution, était complètement inconnue.

Zwelfer, Berger, le regardaient comme un alcali fixe minéral; d'autres prétendaient que c'était un sel marin minéral; et ce qui compliquait encore la question, c'est que le borax indien est toujours sali par une matière grasse azotée, et donnait par les seuls moyens d'analyse alors connus (la combustion et la distillation) des produits ammoniacaux. Aussi Homberg le regardait-il comme un sel urinaire minéral. Ce dernier parvint cependant à en séparer l'acide borique; mais il méconnut complètement sa nature; pour pouvoir comprendre l'idée qu'il s'en est faite, je vais donner brièvement sa manière d'opérer. Il faisait bouillir le résidu de la distillation du sulfate de fer (colcothar) avec de l'eau; dans la liqueur filtrée, qui devait contenir de l'acide sulfurique libre, il faisait dissoudre du borax et la soumettait à la distillation. L'acide

borique, fixe par lui-même, a la propriété d'être entraîné par les vapeurs d'eau, et vers la fin de la distillation il en trouvait de cristallisé dans le chapiteau. Se figurant que cet acide était un produit du sulfate de fer, Homberg lui donna le nom de sel volatil narcotique du vitriol; depuis il a reçu le nom de sel sédatif de Homberg.

C'est Baron enfin qui a débrouillé l'histoire, alors si obscure, du borax. Voici les conclusions d'une série de travaux insérés dans les Mémoires de l'Académie des sciences de Paris. Il constate que le sel sédatif est toujours le même, quel que soit l'acide qui sert à décomposer le borax; il fait voir qu'on peut le combiner avec l'alcali du tartre (potasse), et avec l'alcali du sel ammoniac; que le nom de sel volatil narcotique du vitriol est impropre en tous points, car : 1° il n'est pas volatil par lui-même, mais sublimable seulement par l'eau qu'il contient; 2° il ne participe en rien de l'acide vitriolique; 3° il n'est pas narcotique. Ces conclusions laissent bien peu de chose à désirer. La majeure partie du borax employé aujourd'hui provient de l'acide borique des lacs de Toscane, que l'on sature avec du carbonate de soude. Le borax sert en pharmacie pour la préparation de quelques gargarismes et pour l'extraction de l'acide borique. Pour obtenir cet acide, on décompose une dissolution bouillante de borax clarifiée au blanc d'œuf et filtrée, par l'acide sulfurique. Il se forme du sulfate de soude; et l'acide borique, peu soluble dans l'eau froide, cristallise par le refroidissement de la liqueur. On le purifie par de nouvelles cristallisations. Cet acide a la propriété de se combiner avec le bitartrate de potasse, sel assez peu soluble par lui-même. De cette combinaison résulte un composé, la crème de tartre soluble qui, comme son nom l'indique, est très soluble dans l'eau. On la prépare en faisant dissoudre l'acide borique et la crème de tartre dans l'eau chaude; on filtre et on évapore dans une bassine d'argent jusqu'à réduction de la masse en pâte solide. Cette pâte est étirée entre les mains en rubans minces, que l'on dessèche dans l'étuve sur des assiettes; on pulvérise et l'on conserve la poudre

dans des flacons bouchés. Au lieu d'acide borique, quelques pharmacopées emploient le borax pour cette même préparation.

POTASSIUM.

NITRATE DE POTASSE.

Il est certain que les anciens confondaient sous le nom de *nitrum* le carbonate de potasse impur, le nitre véritable et le natrum tiré des lacs de l'Égypte ; il est incontestable aussi que le natrum et le nitrum ont une même étymologie. Peut-être aussi que ces différents sels étaient pour eux de différentes sortes de nitre ; car Pline dit que « pour être bon le véritable nitre doit être *fistuleux*, » faisant probablement allusion aux prismes allongés, et quelquefois creux, du nitrate de potasse. Les médecins romains n'ignoraient probablement pas les propriétés diurétiques du sel de nitre ; car ils l'ordonnaient aux hydriques. *Hydropicis eum fisco datus* (Pline).

Cependant le sel de nitre jouit d'une médiocre importance importance jusqu'au moyen-âge, époque où les alchimistes le mélaient à presque toutes leurs opérations. La principale préparation résultant de ces travaux est celle de l'acide nitrique. L'Arabe Geber paraît être le premier qui en ait fait mention. Il le préparait en distillant ensemble du vitriol de Chypre (sulfate de cuivre), de l'alun et du salpêtre. « La liqueur ainsi obtenue, dit-il, a un grand pouvoir dissolvant. Ce pouvoir sera encore augmenté si vous y ajoutez du sel ammoniac ; car alors cette liqueur dissout l'or et le soufre. » (En le transformant en acide sulfurique.) Lemery et les chimistes de son temps préparaient l'acide nitrique en distillant, à la plus haute température qu'ils pouvaient produire, un mélange de sel de nitre pulvérisé et d'argile desséchée. Dans cette opération la silice de l'argile décomposait, à cette haute température, le nitrate de potasse ; il se formait du silicate de potasse et d'alumine, et l'acide

nitrique distillait. Lemery dit avoir fait bouillir le résidu de la distillation avec de l'eau, et que la liqueur filtrée et évaporée à siccité n'avait laissé aucun résidu. Avant d'employer le nitrate de potasse du commerce aux usages pharmaceutiques, il faut le purifier par plusieurs cristallisations. Il sert pour la préparation du sel de prunelle ou nitrate de potasse fondu : on fait fondre le nitrate de potasse dans un creuset et on le coule sur un marbre. Je ne vois pas trop à quoi cette opération peut servir ; car le nitrate de potasse ne contient pas d'eau de cristallisation.

Autrefois on ajoutait un peu de soufre dans le nitre fondu. Si le nitre est pur, cette addition n'a pour effet que de former un peu de sulfate de potasse. Mais si le nitre contient du nitrate de chaux, celui-ci est décomposé de préférence ; il se forme du sulfate de chaux. Aussi Lemery a-t-il conseillé de redissoudre le sel de prunelle dans l'eau, de filtrer, et de faire cristalliser de nouveau. Le nitrate de potasse sert à l'extraction de l'acide nitrique. Pour l'obtenir, on décompose ce sel, pulvérisé et placé dans une cornue de verre munie d'une allonge et d'un ballon, par une quantité d'acide sulfurique suffisante pour former un bisulfate avec la potasse du nitrate. Dès le commencement de l'application de la chaleur, tout l'appareil se remplit de vapeurs rutilantes, qui disparaissent bientôt pour faire place à des vapeurs blanches d'acide nitrique qui se condensent dans le ballon ; l'opération est terminée quand, par une plus grande application de la chaleur, les vapeurs rutilantes apparaissent de nouveau. La première apparition des vapeurs rouges est due à la décomposition d'une petite quantité d'acide azotique qui, se trouvant en présence d'une grande quantité d'acide sulfurique qui n'a pas encore eu le temps de se combiner à la potasse, est décomposé en oxygène et en acide hyponitrique. Les dernières vapeurs nitreuses sont dues à ce que toute l'eau de l'acide sulfurique ayant distillé avec l'acide nitrique, il n'en reste plus pour se combiner avec les dernières parties d'acide nitrique ;

(suite)

celui-ci, la chaleur étant très élevée, se décompose de même en oxygène et gaz nitreux. Pour priver cet acide des acides sulfurique et chlorhydrique qu'il peut contenir, on y ajoute du nitrate d'argent, qui forme avec ces acides du sulfate et du chlorure d'argent, et en di stille de nouveau.

Pour obtenir l'acide nitrique anhydre, on décompose du nitrate d'argent parfaitement desséché et pulvérisé, par du chlore également sec : il se forme du chlorure d'argent; l'oxygène de l'oxyde d'argent se dégage et laisse de l'acide nitrique anhydre. Le nitrate de potasse sert en outre pour purifier les métaux tels que l'antimoine, le bismuth, etc., de l'arsenic qu'ils peuvent contenir. Par l'action de la chaleur, une partie de l'oxygène de l'acide nitrique se porte de préférence sur l'arsenic pour le changer en acide arsénique, qui se combine à la potasse; l'arséniate de potasse reste dans les scories; le nitre, déflagré avec du charbon, forme le nitre fixé par le charbon des anciens (carbonate de potasse). Il sert en outre à beaucoup d'autres préparations : l'antimoine diaphorétique, le chromate de potasse, l'arséniate de potasse, etc.

EAUX MINÉRALES.

Bien que toutes les eaux existantes soit à la surface, soit dans le sein de la terre, contiennent plus ou moins de substances minérales en dissolution, elles ne constituent pas toutes ce que l'on est convenu d'appeler *eaux minérales*. Ce nom n'est réservé que pour celles qui, soit par leur température, soit par la qualité ou la proportion des substances qu'elles tiennent en dissolution, sont propres au traitement de certaines maladies.

De tout temps les hommes se sont adressés à ces eaux pour chercher un soulagement à leurs maux. Les anciens avaient sur la nature, sur les propriétés des eaux minérales, des connaissances aussi étendues, aussi exactes qu'on peut l'attendre de l'état

de la science à cette époque. Ainsi Pline divisait les eaux minérales quant à leur température en eaux chaudes et froides ; quant à leur composition, en eaux sulfureuses, alumineuses, salines et bitumineuses. Seulement il exagère singulièrement leur propriété. Ainsi il rapporte que dans la Bèotie, près du fleuve Orchomène, on trouve deux sources dont l'une a la propriété de fortifier la mémoire, et l'autre de la faire perdre ; que dans la Cilicie il y a une source dont l'eau donne de l'esprit, et une autre dans l'île de Cos qui rend stupide, et qu'enfin à Cyzique il y en a une, *la fontaine de Cupidon*, qui guérit de l'amour ceux qui en boivent (Pline, *Hist. natur.*, xxi, 2). Certes, si de telles eaux existaient, elles ne manqueraient pas de visiteurs. Comme exemple d'eau ferrugineuse, Pline cite celle de Tongres dans les Gaules : c'est l'eau de Spa, dont la connaissance remonte à une époque fort reculée, puisque Pline en parle comme d'une source très célèbre de son temps. Vitruve attribue la différence de goût des eaux minérales à la différence des terrains que ces eaux ont traversés. Il cite les eaux acidules comme ayant la propriété de dissoudre les calculs qui s'engendrent dans la vessie de l'homme, et voilà comment il explique cette propriété : « Si l'on plonge un œuf dans du vinaigre, son écorce se ramollit et se dissout (*cortex ejus mollescit et dissolvetur*) : les perles et les pierres calcaires se dissolvent de la même manière. De tout cela on peut conclure, dit-il, que les acides peuvent attaquer et dissoudre les calculs et guérir les hommes qui en sont affectés (Vitruve, viii, 13). »

Dans un ouvrage sur les eaux minérales, *De judicio aquarum mineralium*, publié à la fin du xvi^e siècle, Libavius indique comme procédé d'analyse l'évaporation de l'eau à siccité, et la pesée du résidu salin comparativement au poids de l'eau employée. Il donne dans le même ouvrage un singulier procédé pour reconnaître si une eau est minérale : ce procédé consiste à tremper dans l'eau un morceau de drap blanc d'un poids connu, de le faire sécher au soleil.

C'est une preuve, dit-il, que l'eau est minérale, si le drap a augmenté de poids, et s'il présente des taches à sa surface. Au ^{xvii}^e siècle, Boyle a fait un travail sur les eaux minérales, qui est certainement supérieur à tout ce que l'on avait fait avant lui à ce sujet. Il propose la teinture de noix de galle pour s'assurer de la présence du fer dans les eaux; le sirop de violettes pour voir si ces eaux sont acidules ou alcalines; l'ammoniaque pour découvrir la présence du cuivre; la dissolution d'argent pour constater la présence du sel marin. L'arsenic même, dont on a constaté, dans ces derniers temps, la présence dans certaines eaux, et surtout dans le dépôt limoneux formé par certaines eaux ferrugineuses, n'avait pas échappé à sa sagacité. Il est bien probable pourtant que ce qu'il prenait pour de l'arsenic était tout autre chose; car il dit que l'huile de tartre *per deliquium* produit dans la dissolution arsenicale un léger précipité blanc. Un peu plus tard, Hoffmann attribue la chaleur des eaux thermales, non pas à la chaleur centrale de la terre, mais à des réactions chimiques qui se passent dans son sein; à l'appui de sa manière de voir, il cite l'expérience alors connue du mélange de soufre et de limaille de fer, qui s'échauffe beaucoup après avoir été humecté avec de l'eau.

Malgré un grand nombre d'excellents travaux faits sur les eaux minérales, la composition du plus grand nombre est encore loin d'être parfaitement connue. A l'aide des procédés d'analyse si précis employés aujourd'hui, on y découvre encore tous les jours des substances que l'on n'y soupçonnait pas : c'est ainsi que l'on a découvert dans certaines d'entre elles, la présence de l'iode, du bromé, de l'arsenic, toutes substances qui doivent avoir une grande influence sur leur action thérapeutique.

Il est bien certain qu'il faut considérer comme l'origine des eaux minérales les eaux de pluie et celles provenant de la fonte des neiges accumulées sur les hautes montagnes : ces eaux, infiltrées à un niveau supérieur à celui d'où jaillit la source, par des fissures

que présente le sol, dans le sein de la terre, se sont chargées, à leur passage, des matières solubles que les terrains leur présentent. Mais, une chose bien intéressante à étudier, c'est de savoir jusqu'à quelle profondeur elles ont pénétré, c'est-à-dire de connaître ce qu'on nomme en géologie leur gisement. Cette question acquiert de l'intérêt quand on considère que le pouvoir dissolvant de l'eau augmente en raison de la pression à laquelle elle est soumise, et de la température de plus en plus élevée qu'elle rencontre à mesure qu'elle pénètre plus profondément dans le sol.

Il faut cependant prendre en considération la nature du terrain que l'eau a à traverser ; car il peut arriver qu'elle pénètre à une très grande profondeur, qu'elle acquière une température très élevée, et que cependant elle sorte très pure du sein de la terre. Je citerai comme exemple l'eau du puits de Grenelle qui, provenant d'une nappe située à plus de 500 mètres de profondeur, et ayant encore à sa sortie une température de 27°, est cependant plus pure que l'eau de la Seine.

Mais ceci n'est qu'une exception ; car, en général, plus la température est élevée (et cette élévation de température est toujours en rapport avec la profondeur à laquelle elle a pénétré), plus sa pureté est altérée. Presque toutes les eaux thermales sont renommées pour leur action thérapeutique.

Cependant, ce que l'on sait des profondeurs d'où sortent ces eaux, des rapports d'une eau minérale avec le terrain d'où elle paraît sortie, se borne à bien peu de chose ; on n'a de connaissances un peu exactes que sur celles qui sortent des terrains les plus inférieurs et les plus supérieurs.

Les eaux des terrains primitifs sont en général toutes thermales, et possèdent même une température très élevée ; elles sont le plus souvent sulfureuses. Les substances qui y dominent sont l'acide carbonique libre, le carbonate de soude, et en général des sels à base

de soude, de la silice, peu de sels à base de chaux, excepté le sulfate en quelques circonstances, et rarement du fer.

Comme exemples des eaux sortant des terrains primitifs, je citerai les eaux sulfureuses des Pyrénées, les eaux salines de Chaudes-Aigues, celles de Wiesbaden, Carlsbad, etc.

Les eaux des terrains de sédiments inférieurs et moyens participent des propriétés des eaux inférieures, et il est même probable que plusieurs d'entre elles sortent des terrains primordiaux. Il est facile de comprendre que, dans ce cas, le long trajet qu'elles ont à faire, la nature des roches qu'elles ont à traverser, doivent avoir pour effet de modifier leur composition et surtout d'abaisser leur température. On trouve cependant encore dans ces terrains des eaux qui sont chaudes; mais le sulfhydrate de sulfure de sodium a presque disparu, et l'acide carbonique s'y rencontre plus rarement. Les sels à base de soude et la silice s'y rencontrent plus rarement aussi; mais en revanche, on y voit apparaître le sulfate de chaux en plus grande quantité. Les eaux salines de Bagnères de Bigorre, de Plombières, de Luxeuil, d'Aix en Savoie, de Balaruc, de Bourbonne les-Bains, etc., appartiennent à ces terrains.

Les eaux de sédiments supérieurs ont toutes la température *moyenne* du lieu d'où elles sortent : elles sont ce qu'on appelle froides par opposition aux eaux thermales. Elles appartiennent généralement à la formation des argiles plastiques, qui recouvrent le grand bassin de craie qui s'étend dans tout le nord de la France et le midi de l'Angleterre, et aux assises inférieures du calcaire grossier.

Toutes les eaux sortant de ces terrains présentent une grande similitude de composition. On y trouve à peine de l'acide carbonique libre; les sels dominants sont : le carbonate de chaux, le sulfate de chaux, le sulfate de magnésie, le sulfate et le carbonate de fer. On peut expliquer les rares exceptions que présente la composition de ces eaux par des circonstances particulières de gisement.

Comme une de ces exceptions je citerai l'eau sulfureuse d'Enghien. En effet, cette eau prend sa source aux environs de l'étang de Saint-Gratien, au niveau des couches de gypse traversées par les eaux de cet étang; les matières organiques contenues dans ces eaux réduisent le sulfate de chaux : il se forme du sulfure de calcium et de l'acide carbonique, qui, en réagissant l'un sur l'autre, forment, par la décomposition de l'eau, du carbonate de chaux et de l'acide sulfhydrique. Il faut remarquer cependant que cette eau n'est pas thermale. Parmi les eaux provenant de sédiments supérieurs, se rangent les eaux ferrugineuses de Passy, de Forges, les eaux salines d'Epsom, de Sedlitz, de Seidchütz, de Pulna, etc.

Les terrains de trachyte et les terrains volcaniques, terrains qui sont généralement considérés aujourd'hui comme étant sortis de dessous des terrains primitifs, présentent, en effet, assez souvent, dans leurs eaux minérales, les mêmes circonstances de température et de composition que celles qui sortent des granites et d'autres roches primordiales : on n'y voit plus ou presque plus de sulfate de chaux, ni de sels à base de magnésie et d'oxyde de fer; mais l'acide carbonique, le sulfhydrate de soude, le carbonate de chaux et la silice reparaissent ici. Quelques eaux sulfureuses aux environs de Naples, les eaux du lac de la Solfatare, près de Rome, les Geysers d'Irlande, qui déposent abondamment de la silice en incrustation, prennent naissance dans les terrains volcaniques.

Dans les eaux minérales froides, et même thermales, l'acide carbonique et l'acide sulfhydrique se trouvent dessous en bien plus grande quantité que l'eau n'en pourrait dissoudre à la température et à la pression ordinaires. On s'explique facilement ce fait, quand on considère que ces eaux ont été soumises à une énorme pression dans les profondeurs de la terre, qu'elles ont parcouru des canaux clos de toutes parts, et dans lesquels tout dégagement de gaz est impossible. C'est à l'aide de l'acide carbonique en excès que les eaux minérales tiennent en dissolution des sels insolubles dans l'eau dans

les circonstances ordinaires, entre autres les carbonates de chaux, de magnésie et de protoxyde de fer. Aussi faut-il remarquer que ces eaux laissent déposer ces corps à mesure que, par l'exposition à l'air, l'acide carbonique se dégage; les stalactites, les incrustations de la fontaine de Sainte-Alyre, la limonite, n'ont pas d'autre origine.

Dans la grande complication qui existe dans la composition des eaux minérales, M. Kerwan, dans ses *Essais d'analyse des eaux minérales*, a cependant signalé certaines associations particulières de substances salines, qui, tout en n'étant pas constantes, sont cependant assez générales pour mériter d'être remarquées. Ainsi l'on trouve ordinairement ensemble le carbonate de chaux et le sulfate de chaux, le fer et le sulfate d'alumine, les chlorures de sodium et celui de calcium, à moins qu'il n'existe en même temps du carbonate de soude; le chlorure de sodium est toujours accompagné de sulfate de chaux; le carbonate de magnésie est ordinairement associé au carbonate de chaux, le carbonate de soude au sulfate de soude et au chlorure de sodium, et ce dernier au chlorure de magnésium et au sulfate de magnésie; le sulfate de chaux se trouve dans presque toutes les eaux, et accompagne tous les sels, excepté le carbonate de soude.

Parmi les substances qui entrent dans la composition d'une eau minérale, il en est toujours qui, soit par leur quantité ou leur nature, ont la plus grande influence sur les propriétés que cette eau présente. En conséquence, les eaux minérales ont été divisées en plusieurs classes, qui elles-mêmes se subdivisent, selon que les eaux qu'elles renferment sont froides ou thermales. On conçoit qu'une telle division n'a rien d'absolu, et ne peut être relative qu'à la prédominance du principe qui détermine leur action thérapeutique. Aussi voit-on le nombre de ces classes varier suivant les auteurs: les uns n'en admettent que quatre, d'autres en admettent jusqu'à sept. Cependant, en ne considérant que les eaux minérales proprement dites, on peut se contenter de les diviser en cinq classes, dont voici

la désignation : 1° eaux acidules ; 2° eaux alcalines ; 3° eaux salines ; 4° eaux ferrugineuses , et 5° eaux sulfureuses. A ces cinq classes on pourrait ajouter encore les eaux iodées , et j'entends parler ici des eaux dont le principe prédominant est l'iodure de potassium ou de sodium ; car, d'après de belles recherches récentes, il existe très peu de sources qui n'admettent pas de petites quantités d'iode dans leur composition ; mais ces eaux peuvent trouver leur place dans les eaux salines.

1^{re} CLASSE. *Eaux acidules*. — Ces eaux sont caractérisées par la présence de l'acide carbonique libre. Leur saveur est piquante, vive, aigrelette ; elle se perd à mesure que le gaz se dégage. Ce dégagement produit dans l'eau une espèce d'ébullition due aux bulles qui viennent sans cesse éclater à la surface ; elles renferment une grande variété de sels. M. le professeur Kastner a trouvé dans l'eau de Selters, outre le gaz acide carbonique, l'azote et l'oxygène, dix-sept principes fixes différents. Les eaux acidules ont une grande analogie de composition avec les eaux alcalines, et, de plus, elles contiennent presque toutes du carbonate de protoxyde de fer maintenu en dissolution par l'acide carbonique ; ce qui fait qu'on a souvent rangé en un certain nombre parmi les eaux ferrugineuses : telle est l'eau de Contrexeville, par exemple.

2^e CLASSE. *Eaux alcalines*. — Ces eaux doivent principalement leurs propriétés au carbonate de soude ; mais comme l'acide carbonique libre qu'elles contiennent le plus souvent fait passer le carbonate neutre à l'état de bicarbonate, et en masque la saveur alcaline, on les a souvent rangées parmi les eaux acidules. Les eaux alcalines renferment en outre des chlorures et des sulfates alcalins et terreux, et quelquefois du protoxyde de fer dissous dans l'excès d'acide carbonique. Dans ces derniers temps, on a démontré la présence de l'acide arsénieux dans certaines d'entre elles. Ces eaux sont le plus souvent thermales. Je citerai comme exemple celles de Vichy, de

Néris, de Bourbon-l'Archambault, de Saint-Nectaire, de Plombières, de Carlsbad, d'Ems, de Tœplitz, etc.

3^e CLASSE. *Eaux salines*. — On nomme eaux salines celles qui, n'étant ni acidules, ni alcalines, ni ferrugineuses, ni sulfureuses, contiennent beaucoup de sels solubles. On peut les distinguer en eaux séléniteuses, c'est-à-dire celles qui sont saturées de sulfate de chaux : telles sont celles des puits de Paris ; en eaux magnésiennes, qui doivent leur saveur amère et leur propriété purgative à la présence d'une forte proportion de sulfate de magnésie et de chlorure de magnésium : telles sont celles de Pulna, de Sedlitz et de Seidehutz en Bohême, et celle d'Epsom en Angleterre ; enfin en eaux salées, c'est-à-dire celles qui doivent leurs propriétés à la présence du chlorure de sodium, de magnésium, de calcium, et aux iodures, bromures et sulfates alcalins : telles sont l'eau de la mer, celles des sources salées, les eaux de Bourbonne-les-Bains, les sources d'eau contenant de l'iodure de potassium, dont on trouve un certain nombre en Italie.

4^e CLASSE. *Eaux ferrugineuses*. — Quoiqu'on puisse très bien répartir cette classe dans celle des eaux acidules, alcalines et salines, j'ai cru devoir la traiter à part, à cause de l'action thérapeutique toute spéciale du fer, qui est considéré ici comme principe prédominant.

Les eaux ferrugineuses se divisent naturellement en eaux ferrugineuses acidules, et en eaux ferrugineuses non acidules. Dans les premiers, le protoxyde de fer est tenu en dissolution à la faveur de l'acide carbonique ; le fer s'y trouve en assez petite quantité généralement, mais cependant suffisante pour leur communiquer une saveur ferrugineuse assez marquée, et la faculté de se colorer en bleu noirâtre par la teinture de noix de galle. Ces sources se reconnaissent facilement, parce que l'eau, s'écoulant librement, laisse échapper, sous la pression atmosphérique simple, l'excès d'acide carbo-

nique à l'aide duquel le protoxyde de fer était tenu en dissolution ; de plus, cet oxyde attire l'oxygène de l'air, et se change en peroxyde hydraté, qui se dépose sous forme de dépôt ocracé facile à reconnaître. On a reconnu dans ce dépôt la présence de l'acide arsénieux : les eaux elles-mêmes en contiennent donc aussi, et c'est ce qu'on a démontré dans ces derniers temps. Un grand nombre de ces eaux contiennent aussi une matière organique azotée, analogue à celle que l'on trouve dans les eaux sulfureuses, à laquelle on a donné le nom de glairine et de barépine, et qui paraît être constituée par différentes espèces de plantes confervoïdes. Enfin ces eaux contiennent encore un acide organique analogue à l'acide humique, auquel on a donné le nom d'acide crénique. Outre l'oxyde de fer, ces eaux contiennent encore des carbonates et des sulfates alcalins et terreux.

Dans les eaux ferrugineuses non acidules, le fer existe à l'état de sulfate, et souvent dans des proportions assez notables pour leur communiquer une saveur d'encre très prononcée, et leur donner la propriété de noircir avec la teinture de noix de galle, et de former un précipité avec le cyanure ferroso-potassique. L'ébullition ne leur fait point perdre ces propriétés, tandis que les eaux ferrugineuses acidules les perdent complètement. Ces eaux, qui contiennent le sulfate de fer, sont très répandues ; il y a peu de contrées qui n'en possèdent.

5^e CLASSE. *Eaux sulfureuses*. — On avait divisé les eaux sulfureuses en eaux renfermant le soufre à l'état d'acide sulphydrique libre, à l'état de monosulfure et de sulphydrate de sulfure. Mais il est à peu près reconnu aujourd'hui que l'acide sulphydrique n'existe pas en complète liberté dans ces eaux, et il vaut mieux les diviser, avec M. Fontan, en eaux sulfureuses *naturelles* et *accidentelles*, que l'on pourrait nommer plus justement, avec M. Guibourt, *primitives* et *secondaires*, d'après la nature des terrains où elles prennent naissance. Les eaux sulfureuses primitives sont toutes thermales, ce qui démontre assez qu'elles doivent sortir d'une grande

profondeur ; et, ainsi que nous l'avons vu plus haut, ce sont les terrains primordiaux qui leur donnent naissance. Elles contiennent le soufre à l'état de sulfure, et plus souvent de sulphydrate de sulfure de sodium ; les matières salines qu'elles renferment sont en minime quantité : on n'y trouve, en dehors du sulfure de sodium, que très peu de sulfate, de silicate, de carbonate de soude, de chlorure de sodium, et des traces seulement de fer, de magnésic et d'alumine. Elles renferment toutes de la *glairine* ou *barégine*, c'est-à-dire une substance organique azotée qui leur donne de l'onctuosité tant qu'elle est en dissolution, mais qui se précipite bientôt sous forme de gelée dans les réservoirs où l'eau séjourne. D'après M. Turpin, cette barégine se compose d'une matière muqueuse, enveloppant des cellules globuleuses ou ovoïdes, d'où naissent des filaments blancs simples non cloisonnés, premier indice d'une végétation confervoïde. Presque toutes les eaux sulfureuses des Pyrénées appartiennent à ce groupe.

Les eaux sulfureuses qu'on peut appeler secondaires doivent leur origine, comme celle d'Enghein, à la décomposition que le sulfate de chaux éprouve par les matières organiques charriées par les eaux qui le traversent. J'en ai déjà expliqué la formation.

Il me reste à dire un mot de l'application à la pharmacie qu'on a faite des connaissances fournies par l'analyse des eaux minérales : je veux parler de la fabrication des eaux minérales artificielles. Une première question se présente d'abord : une eau minérale artificielle peut-elle remplacer, sous tous les rapports, l'eau naturelle qu'elle veut imiter ? Beaucoup de discussions et de controverses ont eu lieu à ce sujet. Il est bien certain que les eaux minérales naturelles doivent être préférées aux eaux artificielles quand elles peuvent être conservées longtemps ; mais comme beaucoup d'entre elles ne sont pas dans ce cas, l'idée est venue de les préparer artificiellement ; et certainement, dans le cas où l'on peut arriver à une imitation complète, on peut se servir indifféremment des unes ou des autres.

Mais c'est dans cette imitation complète que réside toute la difficulté, et je ne veux pas mettre en ligne de compte l'opinion qui a été émise sur la différence de la chaleur thermique des eaux naturelles avec celle de l'eau chauffée artificiellement, sur l'état différent dans lequel l'acide carbonique existerait dans les eaux naturelles et artificielles. Mais pouvons-nous être bien certains que l'analyse chimique nous ait fait connaître la nature et la quantité des substances qui se trouvent dans toutes les eaux naturelles ? Il est permis d'en douter quand nous voyons que, dans ces derniers temps, on a découvert, dans des eaux dont la composition paraissait le mieux connue, des substances telles que l'iode, le brome, l'acide arsénieux, dont l'action thérapeutique ne peut pas être mise en doute. En supposant même que nous connaissions exactement tous les éléments qui entrent dans la composition des eaux naturelles, une nouvelle difficulté se présente encore. Et ici je ne veux pas parler de celle qui résulte de l'incertitude dans laquelle nous nous trouvons sur la manière dont les éléments qui entrent dans la composition des différents sels existants dans les eaux minérales sont réunis entre eux ; car je crois que, si on parvient à faire entrer en dissolution les mêmes acides et les mêmes bases, et en même quantité que ceux qui se trouvent dans une eau naturelle ; et que si, de plus, les conditions de température et de pression sont les mêmes, ces acides et ces bases s'arrangeront toujours de la même manière, et cela d'après des lois qui, bien que n'étant pas parfaitement connues, n'en existent pas moins. Mais je veux parler d'une difficulté d'un autre genre. Il existe dans certaines eaux minérales des matières présentant toutes les propriétés des substances organiques : telles sont, par exemple, l'acide crénique, la barégine, et les substances désignées sous les noms de matière extractive azotée ou huileuse, de résine, de bitume, etc. Toutes ces matières ont été introduites par la nature dans les eaux naturelles, par un concours de circonstances que nous ne pouvons pas reproduire, quand même

nous parviendrions à les préparer artificiellement; et c'est ce que l'on n'a pas même tenté de faire. Toutes ces matières sont donc forcément exclues des eaux artificielles, et pourtant elles doivent concourir aux propriétés des eaux minérales, tant par elles-mêmes que par les combinaisons qu'elles peuvent contracter avec d'autres principes qui n'existent quelquefois qu'à leur faveur dans ces eaux.

Quoi qu'il en soit, il est cependant incontestable que les eaux artificielles rendent d'utiles services à l'art de guérir; et si elles ont été préparées avec tous les soins possibles, et d'après des analyses faites par des chimistes d'un mérite reconnu, un grand nombre d'entre elles peuvent remplacer les eaux naturelles jusqu'à un certain point.

Comme on peut avoir à introduire un nombre considérable de matières dans ces eaux, il est bon de dire quelques mots sur la manière de les y faire entrer. Les eaux acidules sont préparées avec de l'acide carbonique, qui doit avoir été débarrassé par le lavage de l'acide étranger qui a servi à son extraction; mais comme l'eau doit en contenir plus qu'elle n'en peut dissoudre à la pression ordinaire, on a recours à des appareils, qui permettent de la soumettre à une pression supérieure à celle de l'atmosphère; car la solubilité de l'acide carbonique dans l'eau est proportionnelle à la pression à laquelle elle est soumise. Si les sels qui doivent entrer dans une eau gazeuse sont tous solubles, on les fait dissoudre dans l'eau, et l'on charge d'acide carbonique; ou bien on peut les faire dissoudre dans une petite quantité d'eau, introduire la dissolution dans les bouteilles et les remplir d'eau gazeuse simple. Veut-on y introduire des carbonates qui ne sont solubles que par un excès d'acide carbonique, tels que le carbonate de chaux, de magnésie, de fer, il faut les employer à l'état de division où ils se trouvent au moment où ils viennent d'être produits par double décomposition au milieu de l'eau, et après leur avoir fait éprouver un simple lavage; leur dissolution par l'acide carbonique est ainsi plus assurée.

Quant au carbonate de fer, il est nécessaire de faire remarquer

qu'il ne faut se servir que d'une eau privée, par l'ébullition, de l'air qu'elle contient, et éviter en général le contact de l'air le plus possible ; sans cette précaution, le fer serait précipité à l'état de peroxyde. Souvent on peut, si l'analyse a démontré dans une eau minérale l'existence de sels solubles et insolubles, n'employer que des sels solubles, qui, par leur double décomposition, reproduisent ceux que l'analyse a indiqués ; l'opération devient ainsi plus facile.

Une des substances les plus difficiles à introduire dans les eaux minérales, c'est la silice. On parvient bien à en faire dissoudre de petites quantités, en la faisant bouillir à l'état gélatineux avec une dissolution de carbonate de soude ; mais cette dissolution ne peut être introduite dans les eaux chargées d'acide carbonique, car la silice en est bientôt précipitée. Comme je l'ai déjà dit, il ne peut être question de l'introduction des substances organiques dans les eaux minérales, puisque nous ne sommes pas encore arrivés à pouvoir les préparer artificiellement.

Il existe bien encore un certain nombre de substances minérales qui ont reçu jadis une application à la pharmacie, ou qui servent encore aujourd'hui indirectement à la préparation de certains médicaments ; mais comme le temps m'a matériellement manqué, j'ai été obligé de les passer sous silence.

Vu et approuvé, le président du jury,



BALART.